

Szekely, Peter

From: Releford, Carol
Sent: Thursday, September 01, 2005 11:33 AM
To: Szekely, Peter
Subject: RE: Copy of Machine Translation - 13-234064.jaa (S/N 10/660,718)



13-234064
.jaa.pdf

Good Morning Peter,

Here's a copy of the Translation that you requested. For S/N 10/660,718.

tx

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**(19)【発行国】**

日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

特	開	Unexamined	Japanese	Patent
2001-234064(P2001-234064A)				

(11)[KOKAI NUMBER]

2001-234064(P2001-234064A)

(43)【公開日】平成13年8月28日 (2001. 8. 28)
8)**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]**

August 28, Heisei 13 (2001. 8.28)

(54)【発明の名称】

熱可塑性樹脂から成る組成物

(54)[TITLE OF THE INVENTION]The composition which constitutes of a
thermoplastic resin**(51)【国際特許分類第7版】**

C08L 77/00

C08K 3/32

9/04

C08L 67/00

101/00

(51)[IPC INT. CL. 7]

C08L 77/00

C08K 3/32

9/04

C08L 67/00

101/00

【FI】

C08L 77/00

C08K 3/32

9/04

C08L 67/00

101/00

[FI]

C08L 77/00

C08K 3/32

9/04

C08L 67/00

101/00

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 4

[NUMBER OF CLAIMS] 4

【出願形態】 OL

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 22

[NUMBER OF PAGES] 22

(21)【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特 願

Japanese Patent Application

2000-45802(P2000-45802)

2000-45802(P2000-45802)

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成12年2月23日 (2000. 2. 23)
3)

February 23, Heisei 12 (2000. 2.23)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000000033

000000033

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

旭化成株式会社

Asahi kasei Corp.

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目
2番6号

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

荒巻 政昭

Aramaki Masaaki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

宮崎県延岡市旭町6丁目4100
番地 旭化成工業株式会社内

【テーマコード(参考)】

4J002

[THEME CODE (REFERENCE)]

4J002

【Fターム(参考)】4J002 CF04X CF05X CF08X
CF10X CF16X CL00W CL01W
CL03W CL05W DH046 FB086
FD016**[F TERM (REFERENCE)]**4J002 CF04X CF05X CF08X CF10X CF16X
CL00W CL01W CL03W CL05W DH046 FB086
FD016**(57)【要約】****【課題】**

自動車部品、電子電気部品、工業機械部品などの産業用材料として好適な、剛性、強度、耐衝撃性、耐熱性、吸水時の剛性や寸法安定性などに優れる優れる樹脂組成物の提供。

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]**[SUBJECT OF THE INVENTION]**

Provision of the resin composite which is excellent in rigidity, strength, impact strength, heat resistance, rigidity at the time of water absorption, dimensional stability, etc. suitable as industrial material, such as autoparts, electronic and electrical components, and industrial machine components. etc.

【解決手段】

(A)ポリアミド、ならびに(B)フェノールに不溶な有機物を含有するアパタイト型化合物からなり、該有機物がアパタイト型化合物100重量部に対し0.5～100重量部であるポリアミド複合体、あるいは該ポリアミド複合体に他の樹脂を混合してなるポリアミド樹脂複合体に、(C)ポリエステル系樹脂を配合してなる樹脂組成物。

[PROBLEM TO BE SOLVED]

A resin composite which is produced by mixing (C) polyester type resin with (A) polyamide and (B) polyamide composite body which comprises apatite type compound containing organic substance insoluble in phenol and of which this organic substance is 0.5 to 100 weight-parts to apatite type compound 100 weight-part, or polyamide-resin composite body which is produced by mixing other resin with this polyamide composite body.

【特許請求の範囲】**[CLAIMS]****【請求項1】****[CLAIM 1]**

(A)ポリアミド、ならびに(B)フェノール溶媒に不溶な有機物を含有するアパタイト型化合物からなり、該有機物がアパタイト型化合物100重量部に対し0.5～100重量部であるポリアミド複合体、あるいは該ポリアミド複合体に他の樹脂を混合してなるポリアミド樹脂複合体に、(C)ポリエステル系樹脂を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

ポリアミド形成成分と、アパタイト型化合物形成成分とを配合し、ポリアミドの重合反応およびアパタイト型化合物の合成反応を進行させて得られるポリアミド複合体、あるいは該ポリアミド複合体に他の樹脂を混合してなるポリアミド樹脂複合体に、ポリエステル系樹脂を配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

アパタイト型化合物が、平均粒子径にして0.001～1 μ mであることを特徴とする請求項1あるいは2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】

アパタイト型化合物形成成分が、平均粒子径にして0.001～10 μ mであることを特徴とする請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

A thermoplastic-resin composition which is produced by mixing (C) polyester type resin with (A) polyamide and (B) polyamide composite body which comprises apatite type compound containing organic substance insoluble in phenol solvent and of which this organic substance is 0.5 to 100 weight-parts to apatite type compound 100 weight-part, or polyamide-resin composite body which is produced by mixing other resin with this polyamide composite body.

[CLAIM 2]

A thermoplastic-resin composition which is characterized by being produced by mixing polyester type resin with the polyamide composite body produced by mixing polyamide formation component and apatite type compound formation component and advancing polymerization reaction of polyamide and synthetic reaction of an apatite type compound, or polyamide-resin composite body which mixes other resin in this polyamide composite body.

[CLAIM 3]

A thermoplastic-resin composition which is characterized by apatite type compound being 0.001 to 1 micrometer in average particle diameter and is described in Claim 1 or 2.

[CLAIM 4]

A thermoplastic-resin composition which is characterized by apatite type compound formation component being 0.001 to 10 micrometer in average particle diameter and is described in Claim 2.

【発明の詳細な説明】**[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]****【産業上の利用分野】****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

本発明は、成形加工性に優れ、かつ得られる成形体が剛性、強度、耐衝撃性、耐熱性、吸水時の剛性や寸法安定性などに優れる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

This invention is excellent in moldability, and the molded product obtained is related with the thermoplastic-resin composition which is excellent in rigidity, the strength, an impact strength, heat resistance, the rigidity at the time of water absorption, a dimensional stability, etc.

【0002】**[0002]****【従来の技術】****[PRIOR ART]**

一般にポリアミド樹脂は、成形性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐薬品性などが優れているが、吸水時に剛性が低下したり、寸法変化を起こすという欠点がある。これらの欠点を改良を目的として、耐熱性や耐水性に優れるポリエステル系樹脂とポリアミド樹脂を配合した組成物が、従来より、多数提案されている。例えば、特公昭51-54658号公報などでは、ポリアミドとポリエステルの樹脂組成物が開示されている。また、特開昭48-56742号公報、同56-34754号公報では、ポリアミド、ポリエステルからなる樹脂に、強化材や充填剤を添加し、分散性を改良した樹脂組成物が開示されている。さらに、特開平3-215557号公報に

Generally the polyamide resin is excellent in fabricability, an impact strength, an antiwear quality, chemical-resistance, etc.

However, rigidity falls at the time of water absorption, there is a disadvantage of causing a dimensional change.

Many compositions which mixed the polyester type resin which is excellent in heat resistance or water resistance for the purpose of improvement in these disadvantages, and a polyamide resin are proposed conventionally.

For example, the resin composite of polyamide and polyester is disclosed in 51-54658 etc. of Japanese Patent Publication No.

Moreover, in Unexamined-Japanese-Patent No. 48-56742, 56-34754, it adds a reinforcement and a filler to the resin which is made up of polyamide and polyester, the resin composite which improved the dispersibility is disclosed.

は、ポリアミドとポリエステルと層状珪酸塩からなる樹脂組成物が開示されている。

Furthermore, the resin composite which is made up of polyamide, polyester, and a layered silicate is disclosed by Unexamined-Japanese-Patent No. 3-215557.

【0003】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、従来のポリアミドとポリエステル系樹脂を必須成分とする樹脂組成物においては、成形性、剛性、耐熱性、耐衝撃性、吸水時の剛性や寸法安定性などの全ての特性が十分に満足できるものは開発されていないのが現状であり、かかる問題を解消しうる樹脂材料の開発が非常に期待されていた。

[0003]

However, according to examination of the present inventors, in the resin composite which has polyamide and the polyester type resin of the past as an essential component, the present condition is that what all properties, such as fabricability, rigidity, heat resistance, an impact strength, rigidity at the time of water absorption, and a dimensional stability, can fully satisfy is not developed.

Development of the resin material which can solve this problem was anticipated very much.

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、得られる成形体が剛性、強度、耐衝撃性、耐熱性、吸水時の剛性や寸法安定性などに優れる熱可塑性樹脂組成物を提供することである

[0004]**[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

Objective of the invention is to provide the thermoplastic-resin composition which excels in rigidity, strength, impact strength, heat resistance, rigidity at the time of water absorption, dimensional stability, etc. in the molded product to be produced.

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、および特定のアパタイト型化合物から

[0005]**[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]**

The present inventors did earnest examination that it should solve the above-mentioned problem. As a result, it discovers that the above-mentioned problem is solvable with the

なる熱可塑性樹脂組成物により、
上記課題を解決できることをを見
出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、

【0006】

(1) (A) ポリアミド、ならびに (B) フ
ェノール溶媒に不溶な有機物を
含有するアパタイト型化合物から
なり、該有機物がアパタイト型化
合物100重量部に対し0.5～10
0重量部であるポリアミド複合体、
あるいは該ポリアミド複合体に他
の樹脂を混合してなるポリアミド樹
脂複合体に、(C) ポリエステル系
樹脂を配合してなる熱可塑性樹
脂組成物、

【0007】

(2) ポリアミド形成成分と、アパタ
イト型化合物形成成分とを配合
し、ポリアミドの重合反応およびア
パタイト型化合物の合成反応を進
行させて得られるポリアミド複合
体、あるいは該ポリアミド複合体に
他の樹脂を混合してなるポリアミド
樹脂複合体に、ポリエステル系樹
脂を配合してなることを特徴とする
熱可塑性樹脂組成物、

【0008】

(3) アパタイト型化合物が、平均
粒子径にして0.001～1 μ mで
あることを特徴とする上記1あるい

thermoplastic-resin composition which is made
up of a polyamide resin, polyester type resin,
and a specific apatite type compound, it led in
this invention.

That is, this invention,

【0006】

(1) Made up of an apatite type compound
containing (A) polyamide and the organic
substance insoluble in the (B) phenol solvent, to
the polyamide-resin composite body with which
this organic substance mixes the other resin in
the polyamide composite body which is 0.5 to
100 weight-parts, or this polyamide composite
body to an apatite type compound 100
weight-part

(C) Thermoplastic-resin composition which
mixes polyester type resin,

【0007】

(2) Mix polyamide formation component and
apatite type compound formation component, it
mixes the polyester type resin with the
polyamide composite body obtained by
advancing polymerization reaction of
polyamide, and synthetic reaction of an apatite
type compound, or the polyamide-resin
composite body which mixes the other resin in
this polyamide composite body.

The thermoplastic-resin composition
characterized by the above-mentioned,

【0008】

(3) An apatite type compound makes it average
particle diameter, and is 0.001 to 1 micrometer.
Said 1 or 2 thermoplastic-resin compositions

は2記載の熱可塑性樹脂組成物、(4)アパタイト型化合物形成成分が、平均粒子径にして0.001~10 μ mであることを特徴とする上記2記載の熱可塑性樹脂組成物、である。以下、本発明について詳細に説明する。

[0009]

本発明は、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂およびアパタイト型化合物とからなる熱可塑性樹脂組成物に係る。本発明におけるポリアミドは、主鎖中にアミド結合(-NHCO-)を有する重合体でよい。

[0010]

本発明において好ましく用いるポリアミドは、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジパミド(ナイロン116)、ポリウンデカラクタム(ナイロン11)、

[0011]

ポリドデカラクタム(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド

which are characterized by the above-mentioned, (4) The apatite type compound formation component makes it average particle diameter, and is 0.001 to 10 micrometer.

It is the thermoplastic-resin composition of said 2 characterized by the above-mentioned.

Hereafter, it demonstrates this invention in detail.

[0009]

This invention concerns on the thermoplastic-resin composition which is made up of a polyamide resin, polyester type resin, and an apatite type compound.

Polyamide in this invention is good in a principal chain at the polymer which has an amide bond (-NHCO-).

[0010]

The polyamide which it uses preferably in this invention is the poly caprolactam (nylon 6) and polytetramethylene adipamide (nylon 46), a polyhexamethylene adipamide (nylon 66), a polyhexamethylene sebacamide (nylon 610), a polyhexamethylene dodecamide (nylon 612), a polyundeca methylene adipamide (nylon 116), and the polyundeca lactam (nylon 11),

[0011]

The poly dodeca lactam (nylon 12), a poly trimethyl hexamethylene terephthalamide (nylon TMHT), a polyhexamethylene isophthalamide (nylon 6 I), a poly nonane

(ナイロン6I)、ポリノナンメチレンテレフタルアミド(9T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(6T)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジバミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11T(H))、およびこれらのうち少なくとも2種の異なったポリアミド成分を含むポリアミド共重合体、およびこれらの混合物などである。

[0012]

これらのポリアミドのうち、本発明課題を達成するのにより好ましいポリアミドは、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、およびこれらのうち少なくとも2種の異なったポリアミド成分を含むポリアミド共重合体、およびこれらの混合物などである。

[0013]

更に、本発明においては、前記ポリアミドと他の樹脂とを混合して得られるポリアミド樹脂も用いることができる。この場合のポリアミド樹脂中のポリアミドの含有量は、好

methylene terephthalamide (9T), a polyhexamethylene terephthalamide (6T), a poly bis (4-amino cyclohexyl) methane dodecamide (nylon PACM12), poly bis (3-methyl-amino cyclohexyl) methane dodecamide (nylon dimethyl PACM12), they are a poly metaxylylene adipamide (nylon MXD6), a polyundeca methylene hexahydro terephthalamide (nylon 11 T(H)), the polyamide-polymers that contain at least 2 type of different polyamide component among these, these blends, etc.

[0012]

Desirable polyamide is a poly caprolactam (nylon 6), a polyhexamethylene adipamide (nylon 66), a polyhexamethylene dodecamide (nylon 612), a polyhexamethylene isophthalamide (nylon 6 I), the polyamide-polymers that contain at least 2 type of different polyamide component among these, these blends, etc. by attaining this invention problem among these polyamide.

[0013]

Furthermore, in this invention, it can also use the polyamide resin obtained by mixing said polyamide and the other resin. The content of polyamide in the polyamide resin in this case becomes as follows.

ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上、最も好ましくは70重量%以上である。ポリアミド樹脂中のポリアミドの含有量が50重量%未満の場合には、本発明の改良効果が顕著でない場合がある。ポリアミドに配合する他の樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル系樹脂以外の熱可塑性樹脂をあげることができる。

[0014]

他の熱可塑性樹脂は、例えばアタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのポリスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキシメチレンなどの縮合系樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどの含ハロゲンビニル化合物系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。

[0015]

Preferably it is 50 weight % or more, more preferably, it is 60 weight % or more, most preferably, it is 70 weight % or more.

When the content of polyamide in a polyamide resin is less than 50 weight%, the improvement effect of this invention may not be remarkable.

As other resin which it mixes with polyamide, it can mention thermoplastic resins other than polyamide and the polyester type resin.

[0014]

Other thermoplastic resins are atactic polystyrene and isotactic polystyrene, for example, polystyrene type resin, such as syndiotactic polystyrene, an AS resin, and an ABS resin, polyester type resin, such as a polyethylene terephthalate and a polybutylene terephthalate, polyether type resin, such as a polyphenylene ether, a polysulfone, and a polyether sulfone, condensed-system resin, such as a polyphenylene sulfide and a polyoxymethylene, acrylic resin, such as a polyacrylic acid, polyacrylic acid, and a polymethylmethacrylate, it can mention halogen-containing vinyl-compound type resin, such as polyolefin-type resin, such as polyethylene, polypropylene, a polybutene, and an ethylene propylene rubber, a PVC, and polyvinylidene chloride, a phenol resin, an epoxy resin, etc.

[0015]

前記ポリアミド形成成分(原料)としては、重合可能なアミノ酸、重合可能なラクタム、あるいは重合可能なジアミン・ジカルボン酸塩、および重合可能な前記化合物のオリゴマーを挙げることができる。重合可能なアミノ酸としては、例えば6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸をより具体的に挙げることができる。本発明では、これらの重合可能なアミノ酸を1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

[0016]

重合可能なラクタムとしては、例えばブチルラクタム、ピバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタムなどをより具体的に挙げることができる。本発明では、これらの重合可能なラクタムを1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

[0017]

重合可能なジアミン・ジカルボン酸塩のジアミンとしては、例えばテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナンメチレンジアミン、2, 2, 4-ト

As said polyamide formation component (raw material), it can mention the amino acid which can polymerize, the lactam which can polymerize or the diamine dicarboxylic acid salt which can polymerize, and the oligomer of said compound which can polymerize.

As an amino acid which can polymerize, it can more specifically mention 6-aminocaproic acid, a 11-amino undecanoic acid, a 12-amino dodecanoic acid, and a para-amino methyl benzoic acid, for example.

In this invention, it may use these amino acids that can polymerize by one sort, and it is sufficient to use in combination of 2 or more types.

[0016]

As lactam which can polymerize, it can more specifically mention the butyl lactam, the pivalo lactam, a caprolactam, the capryl lactam, an enantholactam, the undecano lactam, a dodecanolactam, etc., for example.

In this invention, it may use these lactam that can polymerize by one sort, and it is sufficient to use in combination of 2 or more types.

[0017]

As diamine of the diamine dicarboxylic acid salt which can polymerize, they are tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, a undeca methylene diamine, a dodeca methylene diamine, 2-methyl pentamethylene diamine, a nonane methylene diamine, 2,2,4-trimethyl

リメチルヘキサメチレンジアミン、hexamethylenediamine, 2,4,4-trimethyl
 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチル hexamethylenediamine, 5-methyl nona
 ンジアミン、5-メチルノナメチレン methylene diamine, 2,4- dimethyl
 ジアミン、2, 4-ジメチルオクタメ octamethylene diamine, metaxylylene diamine,
 チレンジアミン、メタキシリレンジア and para xylylene diamine, for example,
 ミン、パラキシリレンジアミン、

[0018]

1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサ
 キサン、3, 8-ビス(アミノメチル)
 トリシクロデカン、1-アミノ-3-
 アミノメチル-3, 5, 5, -トリメチ
 ルシクロヘキサ、ビス(4-アミノ
 シクロヘキシル)メタン、ビス(3-
 メチル-4-アミノシクロヘキシ
 ル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノ
 シクロヘキシル)プロパン、ビス(ア
 ミノプロピル)ピペラジン、アミノエ
 チルピペラジンなどを挙げること
 ができる。本発明では、これらの
 重合可能なジアミンを1種で用い
 ても良いし、2種類以上組み合わ
 せて用いても良い。

[0018]

It can mention 1,3-bis (aminomethyl)-
 cyclohexane, the 3, 8-bis (aminomethyl)-
 tri-cyclodecane, 1-amino -3- aminomethyl-3,
 5,5, - trimethyl cyclohexane, bis (4-amino
 cyclohexyl) methane, bis (3-methyl -4- amino
 cyclohexyl) methane, the 2,2-bis (4-amino
 cyclohexyl) propane, the bis (aminopropyl)
 piperazine, the amino-ethyl piperazine, etc.

In this invention, it may use such diamine which
 can polymerize by one sort, and it is sufficient to
 use in combination of 2 or more types.

[0019]

重合可能なジアミン・ジカルボン
 酸塩のジカルボン酸としては、例
 えばマロン酸、ジメチルマロン酸、
 コハク酸、グルタル酸、アジピン
 酸、2-メチルアジピン酸、トリメチ
 ルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-
 ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエ
 チルコハク酸、アゼライン酸、セバ
 シン酸、スベリン酸、ドデカン二
 酸、エイコジオン酸、テレフタル
 酸、イソフタル酸、ナフタレンジカ

[0019]

As dicarboxylic acid of the diamine dicarboxylic
 acid salt which can polymerize, for example, the
 malonic acid, the dimethyl malonic acid, a
 succinic acid, glutaric acid, adipic acid, 2-methyl
 adipic acid, trimethyl adipic acid, pimelic acid,
 2,2-dimethyl glutaric acid, a 3,3- diethyl succinic
 acid, the azelaic acid, a sebacic acid, suberic
 acid, the dodecane diacid, a EIKO dione acid, a
 terephthalic acid, an isophthalic acid,
 naphthalene dicarboxylic acid, it can mention
 2-chloro terephthalic acid, 2-methyl terephthalic

ルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ジグリコール酸などを挙げることができる。本発明では、これらの重合可能なジカルボン酸は1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0020】

本発明のポリアミド形成成分(原料)には、さらに分子量調節あるいは耐熱水性向上のために公知の末端封止剤を添加することができる。末端封止剤としては、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類などを挙げることができる。

【0021】

末端封止剤として使用できるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン

acid, 5-methyl isophthalic acid, 5-sodium-sulpho- isophthalic acid, a hexahydro terephthalic acid, a hexahydro terephthalic acid, a diglycolic acid, etc.

In this invention, it may use these dicarboxylic acid that can polymerize by one sort, and may use it in combination of 2 or more types.

【0020】

It can add the terminal blocker of the public knowledge for molecular-weight regulation or a hot-water-resistance improvement to the polyamide formation component (raw material) of this invention further.

As terminal blocker, a monocarboxylic acid or the monoamine is desirable.

In addition, it can mention acid anhydrides, such as phthalic anhydride, monoiso cyanate, a mono-acid halide, monoesters, and mono-alcohol.

【0021】

As the monocarboxylic acid which can be used as terminal blocker, if it has reactivity with an amino group, there will be no limitation in particular, but it is an acetic acid, for example, a propionic acid, a butyric acid, the valeric acid, a caproic acid, caprylic acid, lauric acid, a tri-decyl acid, a myristyl acid, a palmitic acid, a stearic acid, pivalic acid, alicyclic monocarboxylic acids, such as aliphatic monocarboxylic acids, such as an isobutyl acid,

酸などの脂環式モノカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、 α -ナフトレンカルボン酸、 β -ナフトレンカルボン酸、メチルナフトレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸などを挙げることができる。本発明では、これらのモノカルボン酸を1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせで用いても良い。

[0022]

末端封止剤として使用するモノアミンとしては、カルボキシ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン、アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミンなどを挙げることができる。本発明では、これらのモノアミンを1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせで用いても良い。

[0023]

本発明のポリアミドの分子量は、成形性および物性がより優れていることから、重量平均分子量(M

and cyclohexane carboxylic acid, it can mention aromatic monocarboxylic acids, such as a benzoic acid, toluic acid, (alpha)- naphthalene carboxylic acid, (beta)- naphthalene carboxylic acid, methylnaphthalene carboxylic acid, and phenylacetic acid, etc.

In this invention, it may use these monocarboxylic acids by one sort, and it is sufficient to use in combination of 2 or more types.

[0022]

As monoamine which it uses as terminal blocker, if it has reactivity with a carboxyl group, there will be no limitation in particular, but it can mention aromatic monoamine, such as alicyclic monoamine, such as aliphatic monoamine, such as a methylamine, an ethylamine, a propyl amine, a butylamine, a hexylamine, an octyl amine, a decyl amine, a stearyl amine, a dimethylamine, a diethylamine, a di-propylamine, and a dibutyl amine, a cyclohexylamine, and a dicyclohexylamine, aniline, toluidine, diphenylamine, and naphthylamine, etc., for example

In this invention, it may use these monoamine by one sort, and it is sufficient to use in combination of 2 or more types.

[0023]

Since fabricability and a physical property are more excellent, it makes molecular weight of polyamide of this invention into a weight

w)にして、1万～100万であることが好ましく、更には2万～50万、最も好ましくは3万～20万のものである。重量平均分子量は、例えば、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を用い、分子量標準試料としてポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いて、ゲルパーミッシュクロマトグラフィー(GPC)により求めることができる。

average molecular weight (Mw), it is desirable that it is 10,000-1 million, and it is further 20,000-500,000, most preferably, it is 30,000-200,000.

It can calculate a weight average molecular weight with a gel permeation chromatography (GPC), for example, using polymethyl methacrylate (PMMA) as a molecular-weight standard substance, using the hexafluoro isopropanol (HFIP) as solvent.

[0024]

本発明で好ましく用いられるポリエステル系樹脂は、(a)芳香族ポリエステル樹脂、(b)ポリエステル系熱可塑性エラストマー、(c)ポリアリレート樹脂、(d)液晶ポリエステルから選ばれるすくなくとも1つの樹脂である。以下、詳細に説明する。本発明で好ましく用いられる芳香族ポリエステル樹脂(a)は、芳香環を重合体の連鎖単位に有する熱可塑性のポリエステルであり、通常芳香族ジカルボン酸(あるいはそのエステル形成性誘導体)とジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体であり、融点が180～330℃程度のものが好ましい。

[0024]

Polyester type resin preferably used by this invention, (a) Aromatic polyester resin, (b) Polyester type thermoplastic elastomer, (c) Polyallylate resin, (d) It is at least one resin chosen from liquid-crystal polyester.

Hereafter, it demonstrates in detail.

Aromatic polyester-resin (a) preferably used by this invention is thermoplastic polyester which has an aromatic ring per linkage of a polymer.

Usually, it is the polymer or copolymer obtained by a condensing reaction containing as main components aromatic dicarboxylic acid (or the ester-forming derivative) and a diol (or the ester-forming derivative).

The thing of about 180 - 330 degrees C of melting point is desirable.

[0025]

前記芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカル

[0025]

Said aromatic dicarboxylic acid is a terephthalic acid, an isophthalic acid, and an ortho phthalic acid, 1,5- naphthalene dicarboxylic acid, 2,6-

ボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、2, 5-アントラセンジカルボン酸、4, 4"-p-ターフェニレンジカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸などを挙げることができる。なかでも好ましいものとしては、テレフタル酸など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。なお20モル%以下程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸を一種以上混合してもよい。

[0026]

前記ジオール成分は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール

naphthalene dicarboxylic acid, 4, 4'-diphenyl dicarboxylic acid, 3,3'-diphenyl dicarboxylic acid, 4, 4'-diphenylether dicarboxylic acid, a 4, 4'-diphenyl methanedicarboxylic acid, 4, 4'-diphenylsulphone dicarboxylic acid, 4, 4'-diphenyl isopropylidene dicarboxylic acid, 1,2-bis (phenoxy)-ethane- 4, 4'-dicarboxylic acid, 2,5- anthracene dicarboxylic acid, it can mention 4,4"-p-terphenylene dicarboxylic acid, 2,5- pyridine dicarboxylic acid, etc., and a terephthalic acid etc. can mention these blends as a thing desirable among them.

In addition, as long as it is a small amount about 20 mol % or less, it is sufficient to carry out 1 or more types mixing of alicyclic dicarboxylic acid, such as aliphatic dicarboxylic acid, such as adipic acid, azelaic acid, a sebacic acid, and the dodecane dione acid, and cyclohexane dicarboxylic acid, with these aromatic dicarboxylic acid.

[0026]

Said diol component can mention alicyclic diols, such as aliphatic diols, such as an ethylene glycol, a propylene glycol, 1,4- butanediol, neopentyl glycol, a 1,5- pentanediol, 1,6-hexanediol, 2-methyl- 1,3- propanediol, diethylene glycol, a triethyleneglycol, and decamethylene glycol, and a 1,4- cyclohexane dimethanol, and these blends.

In addition, as long as it is little, it is sufficient to

ール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオールおよびこれらの混合物を挙げることができる。なお、少量であれば、分子量400～6000程度の長鎖ジオール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、あるいはこれらの混合物を共重合させても良い。

[0027]

芳香族ポリエステル樹脂(a)の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレートなどの芳香族ポリエステルや、

[0028]

ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレートなどの芳香族ポリエステル共重合体が好ましいものとして挙げることができる。中でも、得られる樹脂組成物の機械的性質、成形性の点からポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテ

copolymerize these blends, such as a with a molecular weight of about 400 to 6000 long-chain diol, i.e., polyethyleneglycol, a poly-1,3- propylene glycol, and the polytetramethylene glycol.

[0027]

As an example of aromatic polyester-resin (a), they are aromatic polyesters, such as a polyethylene terephthalate, a polypropylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, a poly hexylene terephthalate, polyethylene- 2,6-naphthalene dicarboxylate, polybutylene -2,6-naphthalene dicarboxylate, and polyethylene-1,2-bis (phenoxy) ethane- 4, 4'- dicarboxylate,

[0028]

It can mention as a thing with desirable aromatic polyester- polymers, such as a polyethylene isophthalate / terephthalate, a polybutylene isophthalate / terephthalate, a polybutylene terephthalate / decane dicarboxylate.

Particularly, it can mention as a thing with most desirable polybutylene terephthalate and polyethylene terephthalate from the mechanical capability of the resin composite obtained, and

フタレートが最も好ましいものとして挙げることもできる。 a point of view of fabricability.

[0029]

前記ポリブチレンテレフタレートは、0.5W/V%のo-クロロフェノール溶液中で25℃において測定した固有粘度が、0.50～2.0程度が好ましく、また、ポリエチレンテレフタレートの場合は上記と同条件で測定した固有粘度が0.25～1.75程度のものが好ましい。本発明で好ましく用いられるポリエステル系熱可塑性エラストマー(b)は、特に限定はしないが、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールおよび/または脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとする150℃以上の融点を有するものであり、例えばポリエーテルエステルブロック共重合体、ポリエステル・エステルブロック共重合体、ポリエーテルエステル・エステル共重合体など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0030]

ポリエステル系熱可塑性エラストマー中の芳香族ポリエステルハードセグメント対ソフトセグメントの占める割合は、重量比で95/5～10/90、特に90/10～30/70であることが好ましい。なお、融点の測定は、JIS K7121に準じ、熱示差分析法(DSC)で、5～15

[0029]

Said polybutylene terephthalate has a with an intrinsic viscosity of about 0.25 to 1.75 which the intrinsic viscosity measured in 25 degrees C in 0.5 W/V% of o-chlorophenol solution measured on the above and these conditions when 0.50 to about 2.0 were desirable and it was a polyethylene terephthalate desirable thing.

Polyester type thermoplastic-elastomer (b) preferably used by this invention does not carry out limitation in particular.

However, let an aromatic polyester be a hard segment, it has melting point 150 degrees C or more which makes a soft segment poly(alkylene oxide) glycol and/or aliphatic polyester.

For example, a polyether ester block copolymer, a polyester ester block copolymer, a polyether ester ester- polymer, etc. can mention these blends.

[0030]

The ratio that the aromatic-polyester hard-segment pair soft segment in polyester type thermoplastic elastomer occupies is 95/5-10/90 by weight ratio, particularly it is desirable that it is 90/10-30/70.

In addition, according to JISK7121, a measurement of melting point is a heat differential analysis (DSC), and it can require for

mgのサンプルを用いて、昇温速度20℃/minで得られた融解曲線のピーク温度から求めることができる。なお、ピーク温度が複数の場合には、最も高いピーク温度をもって融点とする。

it using a 5 - 15 mg sample from the peak temperature of the melting curve obtained by the temperature increase rate of 20 degrees C / min.

In addition, when peak temperature is plurality, it considers it as melting point with the highest peak temperature.

[0031]

前記ハードセグメントを構成する芳香族ポリエステルとは、通常60モル%程度以上がテレフタル酸成分であるジカルボン酸成分とジオール成分を縮重合して得られる重合体であることが好ましい。テレフタル酸以外のジカルボン酸成分およびジオール成分としては、前記芳香族ポリエステル樹脂(a)において挙げたものを好ましく使用でき、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0031]

It is desirable that the aromatic polyester which comprises said hard segment is a polymer obtained by about 60 mol % or more usually carrying out the condensation polymerization of the dicarboxylic acid component which is terephthalic-acid component, and the diol component.

It can use preferably what was mentioned in said aromatic polyester-resin (a) as the dicarboxylic acid component and diol component other than a terephthalic acid, and a polyethylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, polyethylene (a terephthalate/isophthalate), a polybutylene (a terephthalate/isophthalate), etc. can mention these blends specifically.

[0032]

前記ソフトセグメントを構成するポリ(アルキレンオキシド)グリコールおよび脂肪族ポリエステルは、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 2-および1, 3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレン

[0032]

The poly (alkylene oxide) glycol and aliphatic polyester which comprise said soft segment can mention these blends for the copolymer of polyethyleneglycol, poly (1,2- and 1,3-propylene oxide) glycol, poly (tetramethylene oxide) glycol, the ethylene oxide, and a propylene oxide, the copolymer of the ethylene oxide and tetrahydrofuran, a polyethylene



オキシドの共重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体、ポリエチレンアジペート、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケートなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

adipate, a poly- (epsilon)-caprolactone, a polyethylene sebacate, a polybutylene sebacate, etc. specifically.

[0033]

ポリエステル系熱可塑性エラストマー (b) の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタ

[0033]

As the example of polyester type thermoplastic-elastomer (b), polyethylene-terephthalate poly (tetramethylene oxide) glycol block copolymer, a polyethylene terephthalate / isophthalate poly (tetramethylene oxide) glycol block copolymer, polybutylene-terephthalate poly (tetramethylene oxide) glycol block copolymer, a polybutylene terephthalate / isophthalate poly (tetramethylene oxide) glycol block copolymer, a polybutylene terephthalate / decane dicarboxylate poly (tetramethylene oxide) glycol block copolymer, polyethylene-terephthalate poly (propylene-oxide/ethylene oxide) glycol block copolymer, polybutylene-terephthalate poly (propylene-oxide/ethylene oxide) glycol block copolymer, a polybutylene terephthalate / isophthalate poly (propylene-oxide/ethylene oxide) glycol block copolymer, a polybutylene terephthalate / decane dicarboxylate poly (propylene-oxide/ethylene oxide) glycol block copolymer, polybutylene-terephthalate poly (ethylene oxide) glycol block copolymer, polyethylene-terephthalate poly (ethylene oxide) glycol block copolymer, polybutylene-terephthalate polyethylene adipate block copolymer,

レート／デカンジカルボキシレート・ポリ(プロピレンオキシド／エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリ(エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレンアジペートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリブチレンアジペートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリブチレンセバケートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ-ε-カプロラクトンブロック共重合体などを挙げることができる。

polybutylene-terephthalate polybutylene adipate block copolymer, it can mention a polybutylene-terephthalate polybutylene sebacate block copolymer, a polybutylene-terephthalate poly-(epsilon)-caprolactone block copolymer, etc.

[0034]

本発明で好ましく用いられるポリアリレート樹脂(c)は、特に限定はしないが、二官能フェノール化合物と芳香族ジカルボン酸を高温溶融状態で反応させる溶融重合法、脱酸剤としてのアミン存在下、二官能フェノール化合物と芳香族ジカルボン酸ジクロライドを有機溶媒中で反応させる溶液重合法、二官能フェノール化合物と芳香族ジカルボン酸ジクロライドとを互いに相溶しない2種の溶媒に溶解したのち、アルカリ存在下で2液を混合攪拌して、その界面で重縮合反応を行わせる界面重合法などにより製造することにより得ら

[0034]

Polyallylate resin (c) preferably used by this invention does not carry out limitation in particular.

However, after dissolving a bifunctional phenolic compound, the solution-polymerization method and bifunctional phenolic compound to which it lets an aromatic dicarboxylic acid dichloride react in an organic solvent, and an aromatic dicarboxylic acid dichloride in two sorts of solvent which does not carry out compatibility mutually in the amine presence as the melted polymerizing method to which it lets a bifunctional phenolic compound and aromatic dicarboxylic acid react by high temperature molten_state, and a deoxidizer, it carries out mixing churning of the 2 liquid in an alkali

れるものである。前記二官能フェノール系化合物は、下記一般式(1)で示される。

presence, it is obtained by manufacturing with interfacial polymerization to which it performs a polycondensation reaction by the interface.

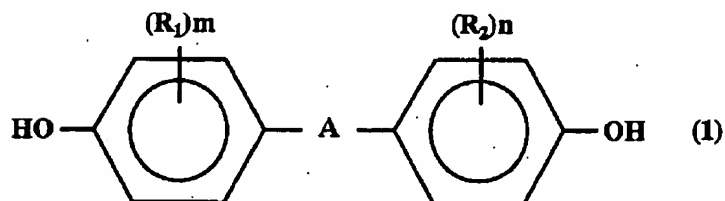
Said bifunctional phenol type compound is shown by the following general formula (1).

【0035】

【0035】

【化1】

【FORMULA 1】



ここで、 R_1 および R_2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基またはハロゲンである。また、 m および n は置換基数を表し0～4の整数である。上記(1)式において、 Ar は、

Here, R_1 and R_2 are a hydrogen atom, a C1-10 alkyl group, or halogen.

Moreover, m and n express number of substituents, and are the integer of 0-4.

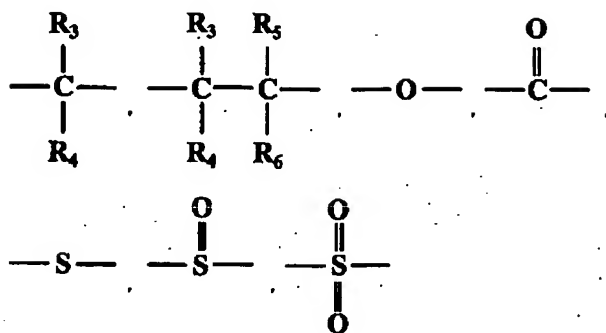
In said (1) type, Ar ,

【0036】

【0036】

【化2】

【FORMULA 2】



である。ここで、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基であり、 R_3 と R_4 が結合し環を形成していても良い。また R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は同じでも異なっているも良い。

They are these.

Here, R_3 , R_4 , R_5 , and R_6 are a hydrogen atom, a C1-10 alkyl group, or a phenyl group.

R_3 and R_4 may connect together and it may form the ring.

Moreover, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , and R_6 may be the same, or may differ from each other.

[0037]

前記二官能フェノール系化合物は、具体的には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、

[0037]

Said bifunctional phenol type compounds are bis (4-hydroxyphenyl) methane, the 1,1-bis (4-hydroxyphenyl) ethane, the 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane, the 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) butane, the 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) octane, bis (4-hydroxyphenyl) phenyl methane, and the 2,2-bis (4-hydroxy- 3-methylphenyl) propane specifically,

[0038]

1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-

[0038]

1,1-bis (4-hydroxy- 3-t- butyl phenyl) propane,

ブチルフェニル)プロパン、2, 2-
 ービス(4-ヒドロキシ-3-ブromo
 フェニル)プロパン、1, 1-ビス(4
 -ヒドロキシフェニル)シクロペン
 タン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフ
 ェニル)シクロヘキサン、4, 4'-
 ジヒドロキシジフェニルエーテル、
 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ
 メチルフェニルエーテル、4, 4'-
 ジヒドロキシフェニルスルフィド、

[0039]

4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ
 メチルジフェニルスルフィド、4,
 4'-ジヒドロキシジフェニルスル
 ホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-
 3, 3'-ジメチルジフェニルスルホ
 キシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェ
 ニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキ
 シ-3, 3'-ジメチルジフェニルス
 ルホンなど、あるいはこれらの混
 合物を挙げることができる。中
 でも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェ
 ニル)プロパン、すなわちビスフェ
 ノールA、あるいは1, 1-ビス(4
 -ヒドロキシフェニル)シクロヘキ
 サンがより好ましいものとしてあげ
 ることができる。

[0040]

前記芳香族ジカルボン酸として
 は、特に限定はしないが、例え
 ば、テレフタル酸、イソフタル酸、
 ナフタレンジカルボン酸など、あ
 りはこれらの混合物、ならびにこ
 れら芳香族ジカルボン酸のアルキ

[0039]

It may mention these blends, such as a 4, 4'-
 dihydroxy- 3,3'- dimethyl diphenyl sulfide, a 4,
 4'- dihydroxy diphenyl sulfoxide, a 4, 4'-
 dihydroxy- 3,3'- dimethyl diphenyl sulfoxide, a 4,
 4'- dihydroxy diphenylsulphone, and a 4, 4'-
 dihydroxy- 3,3' dimethyl diphenylsulphone.
 Particularly, it can mention as a thing with more
 preferable 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane,
 i.e., bisphenol A, or 1,1-bis (4-hydroxyphenyl)
 cyclohexane.

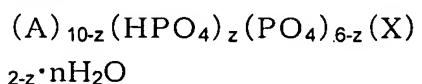
[0040]

Although limitation in particular is not carried out
 as said aromatic dicarboxylic acid, for example,
 it can mention these blends, such as alkylated
 homologue of these blends and these aromatic
 dicarboxylic acid, such as a terephthalic acid,
 an isophthalic acid, and naphthalene

ル置換同族体、ハロゲン化物など、あるいはこれらの混合物をあげることができる。本発明においては、ポリアリレート樹脂は、その分子量が数平均分子量にして、5000～10万程度のものが、成形性、物性という点からより好ましく用いられる。

【0041】

本発明で好ましく用いられるアパタイト型化合物は、下記一般式で示される。



ここで、 $0 \leq z < 2$ 、 $0 \leq n \leq 16$ であり、(A)は金属元素、またXは陰イオンまたは陰イオン化合物であるが、成形性および物性の観点から $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq n \leq 4$ であることがより好ましい。

【0042】

好ましい金属元素(A)としては、元素周期律表の1A、2A、3A、4A、5A、6A、7A、8、1B、2B、3B族元素およびスズ、鉛を挙げることができる。これら金属元素は1種であっても、2種以上であってもかまわない。本発明においては、得られる樹脂組成物の経済性、

dicarboxylic acid, and halide.

In this invention, the molecular weight makes the polyallylate resin a number average molecular weight, about 5000 to 100,000 thing is used more preferable from the point of view of fabricability and a physical property.

[0041]

The apatite type compound preferably used by this invention is shown by the following general formula.



Here, they are 0
IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO $z < 2$ and 0
IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO n
IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 16.

(A) is a metallic element and X is an anion or an anion compound.

However, it is more preferable that they are 0
IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO $z < 1$ and 0
IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO n
IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 4 from a viewpoint of fabricability and a physical property.

[0042]

As desirable metallic-element (A), it can mention 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B group element and tin of an element periodic table, and a lead.

Even if the number of these metallic elements is one, and they are 2 or more types, it does not care about them.

In this invention, it is especially preferable that

安全性および物性の点から、2A族元素であるマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、あるいはこれらの2種以上からなる混合物であることが特に好ましい。

they are magnesium which is 2A group element from a point of view of the economical efficiency of the resin composite obtained, safety, and a physical property, calcium, strontium, barium, or the blend that is made up of these 2 or more types.

【0043】

前記一般式中のXで示される陰イオンまたは陰イオン化合物としては、水酸イオン(OH^-)、フッ素イオン(F^-)、塩素イオン(Cl^-)などを挙げることができる。これら陰イオン元素または陰イオン化合物は1種であっても、2種以上であってもかまわない。また、本発明においては、前記一般式中のリン酸水素イオン(HPO_4^{2-})、リン酸イオン(PO_4^{3-})、あるいはXの一部が炭酸イオン(CO_3^{2-})に置換した炭酸含有アパタイトであってもよい。

【0043】

As the anion shown by X in said General formula, or an anion compound, it can mention a hydroxide ion (OH^-), a fluorine ion (F^-), a chloride ion (Cl^-), etc.

Even if the number of a these anion element or anion compounds is one, and they are 2 or more types, it does not care about them.

Moreover, in this invention, the phosphoric-acid hydrogen ion in said General formula (HPO_4^{2-}), a phosphate ion (PO_4^{3-}), or the carbonic acid content apatite that a part of X replaced by the carbonate ion (CO_3^{2-}) may be sufficient.

【0044】

本発明においては、前記アパタイト型化合物の中、金属元素(A)がカルシウムである水酸アパタイト(Xが水酸イオン)、フッ素化アパタイト(Xの一部または全部がフッ素イオン)、塩素化アパタイト(Xの一部または全部が塩素イオン)、炭酸含有水酸アパタイト、炭酸含有フッ素化アパタイト、炭酸含有塩素化アパタイト、さらには、これらの混合物が最も好ましく用いられる。

【0044】

In this invention, in said apatite type compound, a hydroxyapatite (X is hydroxide ion) whose metallic-element (A) is calcium, fluorinated apatite (a part or all of X is fluorine ions), chlorinated apatite (a part or all of X is chloride ions), and carbonic acid content hydroxyapatite, a carbonic acid content fluorinated apatite, and a carbonic acid content chlorinated apatite, and further these blends are used most preferably.

[0045]

かかるアパタイト型化合物形成成分(原料)としては、リン酸系金属化合物や、リン酸系金属化合物と非リン酸系金属化合物とからなる混合物などを挙げることができるが、本発明では、リン酸系金属化合物と非リン酸系金属化合物とからなる混合物であることがより好ましい。本発明では、アパタイト型化合物形成成分のリンに対する金属元素のモル比が0.9~10.0であればよく、より好ましくは1.2~5.0、さらに好ましくは1.5~2.0である。

[0045]

As this apatite type compound formation component (raw material), it can mention a phosphoric-acid type metallic compound, the blend which is made up of a phosphoric-acid type metallic compound and a non-phosphoric-acid type metallic compound.

However, it is more preferable that it is the blend which is made up of a phosphoric-acid type metallic compound and a non-phosphoric-acid type metallic compound in this invention.

In this invention, what is sufficient is just the molar ratio 0.9-10.0 of the metallic element with respect to the phosphorus of the apatite type compound formation component.

More preferably, it is 1.2-5.0, furthermore, preferably it is 1.5-2.0.

[0046]

前記リン酸系金属化合物のリン酸類としては、オルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸などを挙げることができる。より具体的には、リン酸系金属化合物としては、リン酸一水素カルシウム($\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。)、二リン酸二水素カルシウム($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$)、リン酸二水素カルシウム一水和物($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、二リン酸カルシウム(α -および β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)、リン酸三カルシウム(α -および β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、

[0046]

As phosphorus acids of said phosphoric-acid type metallic compound, it can mention orthophosphoric acid, a pyrophosphoric acid, a tripolyphosphoric acid, the metaphosphoric acid, the phosphorous acid, the hypophosphorous acid, etc.

More specifically, it is as a phosphoric-acid type metallic compound, phosphoric-acid 1 hydrogen calcium ($\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$)

However, it is 0 IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO m IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 2, diphosphate dihydrogen calcium ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$), calcium-primary-phosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Diphosphate calcium ((alpha)-, and

(beta)- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), tricalcium phosphate ((alpha)-, and (beta)- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$),

[0047]

リン酸四カルシウム ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ O)、リン酸八カルシウム五水和物 ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、亜リン酸カルシウム一水和物 ($\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、次亜リン酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$)、リン酸マグネシウム第二・三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、リン酸マグネシウム第三・八水和物 ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、リン酸バリウム第二 (BaHPO_4) などを挙げることができる。

[0047]

Phosphoric-acid 4 calcium ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$), phosphoric-acid 8 calcium pentahydrate ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), phosphorous-acid calcium monohydrate ($\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), calcium hypophosphite ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$) Magnesium-phosphate 2nd and a trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), magnesium-phosphate 3rd and an octahydrate ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), and a barium phosphate 2nd (BaHPO_4) etc. can be mentioned.

[0048]

これらの中でも、本発明では経済性および物性により優れる点から、リン酸とカルシウムの化合物が好ましく用いられ、中でもリン酸一水素カルシウム ($\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。) がより好ましく用いられ、特に無水リン酸一水素カルシウム (CaHPO_4) とリン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が最も好ましく用いられる。これらのリン系金属化合物は、1種であっても良いし、2種以上の組み合わせであっても良い。

[0048]

Among these, the compound of the phosphoric acid and calcium is preferably used from the point of view of excelling by economical efficiency and a physical property in this invention, particularly phosphoric-acid 1 hydrogen calcium (they are $\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, however 0 IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO m IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 2) is used more preferable, particularly phosphoric-anhydride 1 hydrogen calcium (CaHPO_4) and the phosphoric-acid 1 hydrogen calcium dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) are used most preferably.

The number of these phosphorus type metallic compounds may be one, and 2 or more types of combination may be sufficient as them.

[0049]

2種以上組み合わせる場合には、

[0049]

The case where it combines, for example, the

例えば、リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と二リン酸二水素カルシウム($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$)とを用いるように、同種の金属元素を含有する化合物の組み合わせや、リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とリン酸マグネシウム第二・三水和物($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)とを用いるように、異種の金属元素を含有する化合物の組み合わせなどが例示されるが、いずれでも差し支えない。

combination of the compound containing the same metallic element as using the phosphoric-acid 1 hydrogen calcium dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and diphosphate dihydrogen calcium ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) and the combination of the compound containing a different types of metallic element as using the phosphoric-acid 1 hydrogen calcium dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and magnesium-phosphate 2nd and a trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), etc. are shown. However, neither interferes.

【0050】

本発明におけるリン酸系金属化合物は、リン酸一水素カルシウム($\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。)を例にとると、Phosphorus and its Compounds, 1 (1958)で記載されているVan Wazerによる $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の状態図が示すように、水の存在下、リン酸化合物とカルシウム化合物を混合することによる公知の方法で得ることができる。より具体的には、例えば、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度下、リン酸二水素カリウム溶液に、リン酸アルカリ溶液および塩化カルシウム溶液を滴下し反応させ合成する方法や、炭酸カルシウムまたは水酸化カルシウムとリン酸水溶液を混合する方法などによれば良い。

【0050】

The phosphoric-acid type metallic compound in this invention is phosphoric-acid 1 hydrogen calcium ($\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, However, $0 \leq m \leq 2$), if it takes for an example

The phase diagram of the $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ type by Phosphorus and its Compounds and Van Wazer described by 1 (1958) shows, as it can obtain by the method of public knowledge by mixing a phosphoric acid compound and calcium compound in the presence of water.

What is necessary is more specifically, to just be based on the method of letting a phosphoric-acid alkaline solution and a calcium chloride solution add dropwise and react to a monobasic-potassium-phosphate solution, and compounding, the method of mixing a calcium carbonate or a calcium hydroxide, and a phosphoric-acid aqueous solution, etc., for example under the temperature of $20 - 100$

degrees C.

[0051]

ところで、本発明者らは、前記リン酸類のかわりに、砒素(As)やバナジウム(V)からなる化合物、すなわち砒酸類やバナジウム酸類を用いても、本発明と同様な効果が得られるものと推察している。しかしながら、本発明では、原料成分の安定性、形成成分の入手容易性、安全性の点で優れることから、リン酸類を用いることが最も好ましい。

[0051]

By the way, even if the present inventors uses the compound which is made up of an arsenic (As) and vanadium (V) instead of said phosphorus acids, i.e., arsenic acids, and vanadic acids, he has imagined it as that from which the similar effect as this invention is acquired. However, in this invention, since it excels in respect of the stability of the raw-material component, the easily available property of the formation component, and safety, it is most desirable to use phosphorus acids.

[0052]

本発明における非リン酸系金属化合物としては、前記リン酸類以外で金属元素と化合物を形成するものであれば特に制限はなく、金属水酸化物(水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、水酸化マンガンなど)、金属塩化物(塩化カルシウム、塩化マグネシウム、

[0052]

As a non-phosphoric-acid type metallic compound in this invention, if a metallic element and a compound are formed except said phosphorus acids, there will be no limitation in particular, and they are metal hydroxides (a calcium hydroxide, the magnesium hydroxide, strontium hydroxide, the barium hydroxide, lithium hydroxide, the sodium hydroxide, potassium hydroxide, aluminum hydroxide, iron hydroxide, hydroxylation manganese, etc.) and a metallic-salt compound (calcium chloride, magnesium chloride).

[0053]

塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化マンガンなど)、金属フッ化物(フッ化カルシウム、フ

[0053]

Strontium chloride, the barium chloride, lithium chloride, sodium chloride, a potassium chloride, aluminium chloride, an iron chloride, manganese chloride, etc.

ッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アルミニウムなど)、金属臭化物(臭化カルシウムなど)、金属ヨウ化物(ヨウ化カルシウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化銅など)、金属炭化物(炭化カルシウムなど)、金属酸化物(酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなど)、

【0054】

炭酸金属塩(炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アルミニウムなど)、硫酸金属塩(硫酸カルシウムなど)、硝酸金属塩(硝酸カルシウムなど)、ケイ酸金属塩(ケイ酸カルシウム、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウムなど)などの無機金属化合物や、金属元素とモノカルボン酸との化合物(酢酸カルシウム、酢酸銅、安息香酸カルシウム、ステアリン酸カルシウムなど)、金属元素とジカルボン酸との化合物(しゅう酸カルシウム、酒石酸カルシウムなど)、金属元素とトリカルボン酸との化合物(クエン酸カルシウムなど)などを挙げることができる。

【0055】

本発明では、これらの非リン酸系金属化合物は、1種であっても良

Metal fluoride (calcium fluoride, a magnesium fluoride, a barium fluoride, a strontium fluoride, lithium fluoride, the sodium fluoride, potassium fluoride, an aluminum fluoride, etc.), metal bromides (calcium bromide etc.), metal iodide (calcium iodide, potassium iodide, copper iodide, etc.), metal carbide (calcium carbide etc.), metallic oxides (the calcium oxide, magnesium oxide, aluminum oxide, etc.),

【0054】

Carbonic acid metallic salt (a calcium carbonate, a magnesium carbonate, strontium carbonate)

Barium carbonate, the lithium carbonate, the sodium carbonate, potassium carbonate, an aluminum carbonate, etc., a sulfuric-acid metallic salt, nitric-acid (calcium sulfate etc.) metallic salts (calcium nitrate etc.), inorganic metallic compounds, such as silicic-acid metallic salts (a calcium silicate, sodium hexafluorosilicate, etc.), the compound of a metallic element and a monocarboxylic acid (a calcium acetate, cupric acetate, benzoic-acid calcium)

The calcium stearate etc. can mention the compounds (oxalic acid calcium, tartaric acid calcium, etc.) of a metallic element and dicarboxylic acid, the compounds (calcium citrate etc.) of a metallic element and tricarboxylic acid, etc.

【0055】

In this invention, the number of these non-phosphoric-acid type metallic compounds

いし、2種以上組み合わせても良い。2種以上組み合わせる場合には、例えば水酸化カルシウムと炭酸カルシウムとの混合物のように、同種の金属元素を含有する化合物を組み合わせても良いし、例えば、炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムとの混合物のように、異種の金属元素を含有する化合物を組み合わせても良い。

[0056]

本発明では、これら化合物の中でも、経済性および物性がより優れていることから、金属水酸化物、金属フッ化物、金属塩化物、炭酸金属塩、金属酸化物、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。特に元素周期律表の2A族元素であるカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの水酸化物、フッ化物、塩化物、炭酸塩、あるいはこれらの混合物がより好ましく、更にはカルシウムの水酸化物、フッ化物、塩化物、炭酸塩、酸化物、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられ、その中でも水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、フッ化カルシウムが最も好ましく用いられる。

[0057]

非リン酸系金属化合物の製造方法は特に制限されるものでなく、例えば炭酸カルシウムの場合を例にとると、天然材の粉碎品であ

may be one, and it may combine 2 or more types them.

When it combines, it may combine the compound containing the metallic element of a same, for example like the blend of a calcium hydroxide and a calcium carbonate, and may combine the compound containing a different types of metallic element, for example like the blend of a calcium carbonate and the magnesium hydroxide.

[0056]

In this invention, among these compound, since economical efficiency and a physical property are particularly more excellent, a metal hydroxide, the metal fluoride, a metallic-salt compound, a carbonic acid metallic salt, metallic oxides, or these blends are used preferably.

Particularly, calcium which is 2A group element of an element periodic table, magnesium, strontium, the hydroxide of barium, the fluoride, a chloride, carbonate, or these blends are more preferable, and the hydroxide of calcium, the fluoride, a chloride, the carbonate, oxides, or these blends are used further preferably, a calcium hydroxide, a calcium carbonate, and calcium fluoride are used most preferably among these.

[0057]

The manufacturing method in particular of a non-phosphoric-acid type metallic compound is not limited, and if the case of a calcium carbonate is taken for an example, even if it is

っても、化学的に合成されたものであってもかまわない。また、その結晶形態や形状も特に制限されるものではなく、炭酸カルシウムの場合を例にとると、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、コロイド炭酸カルシウム、アラゴナイト型炭酸カルシウム、バテライト型炭酸カルシウム、針状型炭酸カルシウムなど、あるいはこれらの混合品など、いずれを用いてもかまわない。

[0058]

本発明のアパタイト型化合物形成成分であるリン酸系金属化合物や非リン酸系金属化合物は、好ましい平均粒子径が0.001~10 μm 、より好ましくは0.001~5 μm 以下、さらに好ましくは0.001~1 μm である。平均粒子径の測定は、アパタイト型化合物形成成分を純水あるいはアルコール類中に分散させ、超音波処理を行った後、レーザ回折／散乱式粒度分布装置で測定する方法によれば良い。

[0059]

本発明のポリアミド複合体の製造方法は、ポリアミド形成成分(原料)に、アパタイト型化合物形成成分(原料)を配合し、次いでポリアミドの重合とアパタイト型化合物

the pulverization item of a natural material, and compounded chemically, it will not care about it. Moreover, if in particular the crystallization form or shape are not limited, either and the case of a calcium carbonate is taken for an example, such mixing items, such as a heavy calcium carbonate, a precipitated calcium carbonate, a colloid calcium carbonate, an aragonite type calcium carbonate, a vaterite type calcium carbonate, and an acicular type calcium carbonate, etc. may use any.

[0058]

The phosphoric-acid type metallic compound and non-phosphoric-acid type metallic compound which are the apatite type compound formation component of this invention are 0.001 to 10 micrometer of desirable average particle diameter, more preferably, it is 0.001 to 5 micrometer or less, furthermore, preferably it is 0.001 to 1 micrometer.

A measurement of average particle diameter distributes the apatite type compound formation component in the purified water or alcohol.

What is necessary is to just be based on the method of measuring with laser diffraction / scattering type particle-size-distribution apparatus, after performing a ultrasonication.

[0059]

The manufacturing method of the polyamide composite body of this invention mixes the apatite type compound formation component (raw material) with the polyamide formation component (raw material), subsequently, it is

の合成を行う方法を用いることが好ましい。ポリアミドの重合とアパタイト型化合物合成のより好ましい方法は、ポリアミド形成成分とアパタイト型化合物形成成分との配合物を加熱し、ポリアミド形成成分をアパタイト型化合物形成成分の存在下に重合し、その後アパタイト型化合物を合成する方法や、あるいはアパタイト型化合物形成成分をポリアミド形成成分の存在下に反応させ、その後ポリアミドを重合する方法である。

[0060]

更に好ましい方法は、前記両形成成分の配合物を40～300℃の温度下で、ポリアミドの重合反応およびアパタイト型化合物の合成反応を進行させる方法であり、最も好ましい方法は、前記両形成成分の配合物を加圧下、40～300℃の温度下で、ポリアミドの重合反応およびアパタイト型化合物の合成反応を同時並行的に進行させる方法である。

[0061]

ポリアミド形成成分とアパタイト型化合物の形成成分との配合方法

desirable to use the method of performing polymerization of polyamide and composition of an apatite type compound.

The more preferable method of polymerization of polyamide and apatite type compound composition heats the blend material of the polyamide formation component and the apatite type compound formation component, it polymerizes the polyamide formation component in the presence of the apatite type compound formation component, it lets the method of after that compounding an apatite type compound, or the apatite type compound formation component react in the presence of the polyamide formation component.

It is the method of after that polymerizing polyamide.

[0060]

Furthermore, the desirable method is method the blend material of said both formation component advances polymerization reaction of polyamide, and synthetic reaction of an apatite type compound under the temperature of 40 - 300 degrees C.

The most desirable method is method of advancing polymerization reaction of polyamide, and synthetic reaction of an apatite type compound in simultaneous parallel under pressurization of the blend material of said both formation component, and the temperature of 40 - 300 degrees C.

[0061]

As the blending method of the polyamide formation component and the formation

としては、固体状のポリアミド形成成分とアパタイト型化合物の形成成分を直接混合する方法、ポリアミド形成成分の水溶液とアパタイト型化合物形成成分の水溶液や懸濁液とを配合する方法などのいずれによっても良い。また、アパタイト型化合物の分散性を向上させるために、必要に応じて、ポリアミド形成成分やアパタイト型化合物形成成分に分散剤や錯化剤などの化合物を添加しても良い。更には、アパタイト型化合物形成成分の懸濁液、あるいはアパタイト型化合物形成成分とポリアミド形成成分との混合液を、超音波による処理を行ったり、ホモジナイザーによる処理を行っても良い。

[0062]

本発明では、前記分散剤の種類を、特に制限するものではなく、公知の分散剤を用いることができる。例えば、「分散・凝集の解明と応用技術、1992年」(北原文雄監修・株式会社テクノシステム発行)の232～237ページに記載されているようなアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤など

component of an apatite type compound, it is good in both the method of mixing the solid-like polyamide formation component and the formation component of an apatite type compound directly, the method of mixing the aqueous solution of the polyamide formation component, and the aqueous solution and suspension of the apatite type compound formation component, etc.

Moreover, in order to improve the dispersibility of an apatite type compound, it is sufficient to add compounds, such as a dispersant and a complex agent, to the polyamide formation component or the apatite type compound formation component as required.

Furthermore, it performed treatment according the suspension of the apatite type compound formation component, or the mixed liquid of the apatite type compound formation component and the polyamide formation component to a ultrasonic wave.

It is sufficient to perform treatment by a homogenizer.

[0062]

In this invention, it can use not the thing that particularly limits the kind of said dispersant but the dispersant of public knowledge.

For example, it can use an anionic surface active agent which is described by 232 - 237 pages in "a break-through and applied technology of dispersion and aggregation, and 1992" (north text male editorial supervision and incorporated company techno system issue), a cationic surface active agent, an amphoteric surfactant, a nonionic surface active agent, a

を用いることができる。これらの中でもアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤を用いることが好ましく、特に、価格および物性の観点から、クエン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、スチレンー無水マレイン酸共重合体、エチレンー無水マレイン酸などのオレフィンー無水マレイン酸共重合体、シヨ糖ステアリン酸エステルなどのシヨ糖エステル類などを用いることがより好ましい。

[0063]

錯化剤としては、金属イオンと錯体を形成する化合物であれば特に制限されることがなく、例えば、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、クエン酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン、尿素などを用いることができる。これらの中でも、価格および物性の観点からクエン酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン(en)が特に好ましい。

[0064]

前記ポリアミドの重合は、公知の方法を用いることができる。例えば、11-アミノウンデカン酸など

nonionic surface active agent, etc.

It is desirable to, use an anionic surface active agent and a nonionic surface active agent among these, and it is more preferable to use sucrose ester, such as olefin- maleic anhydride copolymers, such as sodium citrate, a sodium polyacrylate, a polyacrylic-acid ammonium, a styrene maleic anhydride copolymer, and ethylene- maleic anhydride, and sucrose stearic-acid ester, from a viewpoint of a price and a physical property particularly.

[0063]

Particularly if it is the compound which forms a metal ion and a complex as a complex agent, it will not limit, for example, it can use fatty amines, such as the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), a nitrilotriacetic acid, a cyclohexanediaminetetraacetic acid, a glycol-ether diamine tetra-acetic acid, a diethylenetriamine penta-acetic acid, a citric acid, gluconic acid, tartaric acid, malic acid, a succinic acid, and ethylenediamine, urea, etc. Among these, a citric acid, the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and the ethylenediamine (en) are especially preferable from a viewpoint of a price and a physical property.

[0064]

Polymerization of said polyamide can use the method of public knowledge. For example, the method that the formation

の水に難溶な成分を形成成分とし、40～300℃で加熱し重縮合する方法、ε-カプロラクタムを形成成分とし、その水溶液を必要に応じてモノカルボン酸などの末端封鎖剤、あるいはε-アミノカプロン酸などの反応促進剤を加えて、不活性ガスを流通させながら、40～300℃に加熱し重縮合するラクタム類の開環重縮合法、ヘキサメチレンアジパミドなどのジアミン・ジカルボン酸を形成成分とし、その水溶液を40～300℃の温度下、加熱濃縮し、発生する水蒸気圧を常圧～約1.96Mpa(ゲージ圧)の間の圧力に保ち、最終的には圧力を抜き常圧あるいは減圧し重縮合を行う熱溶解重縮合法などを用いることができる。さらには、ジアミン・ジカルボン酸固体塩や重縮合物の融点以下の温度で行う固相重縮合法、ジカルボン酸ハライド成分とジアミン成分とを溶液中で重縮合させる溶液法なども用いることができる。

【0065】

これらの方法は必要に応じて組合

component is the component slightly soluble in water, such as a 11-amino undecanoic acid, and is heated at 40 - 300 degrees C and polycondensed,

the ring-opening polycondensing method of lactam that the formation component is (epsilon)-caprolactam and the aqueous solution is heated at 40 - 300 degrees C and polycondensed by adding terminal blockade agents such as a monocarboxylic acid or reaction accelerators such as (epsilon)-aminocaproic acid, as required, and circulating an inert gas,

the thermofusion polycondensing method that the formation component is diamine dicarboxylic acid such as a hexamethylene adipamide and the aqueous solution is heat-concentrated under the temperature of 40 - 300 degrees C, the water vapor pressure to generate is maintained at the pressure between normal-pressure and about 1.96 Mpa (gauge pressure), and eventually it performs polycondensation at being normal pressure or reduced pressure by extracting the pressure.

It can use the above method.

Furthermore, it can use the solid-state-polymerization method which it performs at the temperature below melting point of diamine dicarboxylic acid solid salt or a polycondensate, the solution technique which polycondenses the dicarboxylic acid halide component and the diamine component in a solution.

【0065】

It is sufficient to combine these method as

わせてもかまわない。また、重合形態としては、バッチ式でも連続式でもかまわない。また、重合装置も特に制限されるものではなく、公知の装置、例えば、オートクレーブ型の反応器、タンブラー型反応器、ニーダーなどの押出機型反応器などを用いることができる。ポリアミド樹脂複合体の製造方法は、前記ポリアミド複合体と他の樹脂とを、混合する方法であれば良く、ポリアミド複合体粉体や該ペレットと他の樹脂粉体や該ペレットとをヘンシェルミキサーやタンブラーなどでブレンドする方法や、ポリアミド複合体粉体や該ペレットと他の樹脂粉体や該ペレットとを、バンバリーミキサー、ミキシングロール、単軸あるいは二軸の押出機などを用いて熔融混練する方法などを用いれば良い。

[0066]

本発明のアパタイト型化合物の確認は、例えば、ポリアミド複合体、ポリアミド樹脂複合体、あるいは樹脂組成物やその成形体を用いて、広角X線回折、赤外吸収スペクトルなどで直接確認する方法や、ポリアミドや配合した他の樹脂が可溶な溶媒で、ポリアミドあるいは配合した他の樹脂を溶出し、アパタイト型化合物成分を分離し、分離したアパタイト型化合物の広角X線回折、赤外吸収スペクトルなどで確認する方法などによれば良

required.

Moreover, as polymerization form, a batch type or a continuous system may be used.

Moreover, a polymerization apparatus in particular is not limited, either and it can use extruder type reactors, such as the apparatus of public knowledge, for example, an autoclave type reactor, a tumbler type reactor, and a kneader, etc.

The manufacturing method of a polyamide-resin composite body should just be the method of mixing said polyamide composite body and the other resin, what is sufficient is just to use the method of melt-kneading the method of blending a polyamide composite-body fine particle, this pellet, and another resin fine particle and this pellet with a Henschel mixer, a tumbler, etc., a polyamide composite-body fine particle, this pellet, and another resin fine particle and this pellet using a Banbury mixer, a roll mill, a single axis, or a biaxial extruder etc.

[0066]

The check of the apatite type compound of this invention elutes the other resin which the method of checking directly with wide-angle X-ray diffraction, an infrared absorption spectrum, etc., polyamide, and the mixed other resin are soluble solvent, and carried out polyamide or blending, for example using a polyamide composite body, a polyamide-resin composite body, or a resin composite and its molded product, it separates the apatite type compound component, what is necessary is to just be based on the method of checking with the wide-angle X-ray diffraction of the separated

い。

apatite type compound, an infrared absorption spectrum, etc.

[0067]

前記ポリアミドや他の樹脂が可溶な溶媒とは、特に制限されるものではなく、公知の溶媒を用いることができる。例えば、「POLYMER HANDBOOK Third Edition」(J. Brandrup and E. H. Immergut 監修 / A Wiley-Interscience Publication) の第 VII (Solvents and Non-solvents for Polymers) に記載されている溶媒を用いれば良いが、本発明においては、ポリアミドおよびポリエステル系樹脂を溶解する溶媒としては、フェノール溶媒を用いるのが好ましい。

[0067]

The solvent in particular with soluble said polyamide or other resin is not limited, and the solvent of public knowledge can be used for it. For example, the solvent described in "VII (Solvents and Non-solvents for Polymers) of POLYMER HANDBOOK Third Edition" (J. Brandrup and E. H. Immergut editorial supervision / A Wiley-Interscience Publication)" may be used. However, in this invention, it is desirable to use the phenol solvent as solvent which dissolves polyamide and the polyester type resin.

[0068]

本発明のアパタイト型化合物は、結晶性アパタイト型化合物であっても、非晶性アパタイト型化合物であってもかまわないが、物性の観点から、結晶性アパタイト型化合物であることがより好ましい。アパタイト型化合物が結晶性であることの確認は、具体的には、X線の線源として、銅 $K\alpha$ (波長 $\lambda = 0.1542\text{nm}$) を用いて、広角X線回折を測定し、回折角 (2θ) が $25.5 \sim 26.5$ 度に (002) 面ピークが存在し、さらに回折角 (2θ) が $32.5 \sim 33.5$ 度に (300) 面ピークが存在することを確認すればよ

[0068]

Even if the apatite type compound of this invention is a crystalline apatite type compound, and it is a non-crystalline apatite type compound, it does not care about it. However, From the perspective of a physical property, it is more preferable that it is a crystalline apatite type compound. The check of things with a crystalline apatite type compound measures wide-angle X-ray diffraction specifically, using copper K(alpha) (wavelength (λ)=0.1542 nm) as a radiation source of X-ray, in a diffraction angle ($2(\theta)$), surface (002) peak exists in 25.5 to 26.5 degrees, furthermore, a diffraction angle ($2(\theta)$) should just check that surface (300)

い。本発明では、上記のように確認される結晶性アパタイト型化合物であることが特に好ましい。

【0069】

本発明のアパタイト型化合物の含有量は、ポリアミド100重量部に対して0.5～300重量部であることが好ましく、より好ましくは1～200重量部、更には3～100重量部、特に好ましくは5～75重量部である。アパタイト型化合物の含有量は、例えば、ポリアミド複合体を用いて、JISR3420に従って強熱減量(Ig. loss)を測定し、その重量減少量から求めることができる。また、上記強熱減量と溶媒抽出、NMR、あるいは赤外吸収スペクトルなどを必要に応じて組み合わせて、ポリアミド樹脂複合体、あるいは本発明の熱可塑性樹脂組成物またはその成形品からでもアパタイト型化合物の含有量を求めることができる。アパタイト型化合物の含有量がポリミド100重量部に対して、0.5重量部未満の場合には、得られる成形体の機械特性の改良効果が本発明の目的を達成し得る程に顕著でなく、一方300重量部を越えた場合には、靱性が低下する恐れや成形加工がしにくくなるなどの問題が発生しやすい。

peak exists in 32.5 to 33.5 degrees.

It is especially preferable that it is the crystalline apatite type compound checked as mentioned above in this invention.

【0069】

As for the content of the apatite type compound of this invention, it is desirable that it is 0.5 to 300 weight-parts to 100 weight-parts of polyamide, more preferably, it is 1 to 200 weight-parts, furthermore, 3 to 100 weight-parts, most preferably, it is 5 to 75 weight-parts.

The content of an apatite type compound measures ignition loss (Ig.loss) according to JISR3420, for example using a polyamide composite body, it can require from the weight-loss small amount.

Moreover, it can calculate the content of an apatite type compound even from a polyamide-resin composite body, the thermoplastic-resin composition of this invention, or its formed product, combining above-mentioned ignition loss, a solvent extraction, NMR, or an infrared absorption spectrum as required.

It is not so remarkable as the improvement effect of the mechanical characteristic of a molded product that the content of an apatite type compound is obtained to 100 weight-part of polyamide in the case of less than 0.5 weight-part can attain objective of the invention, and when 300 weight-parts is exceeded on the other hand, it is easy to generate the problem of a possibility that toughness may fall, and a forming process becoming impossible etc.

【0070】

本発明のアパタイト型化合物のリンに対する金属元素の比は、モル比にして0.9～10.0であることが好ましく、より好ましくは1.2～5.0、特に好ましくは、1.3～2.5である。この比が0.9未満の場合には、押出や成形加工時に気泡の混入や発泡が起こりやすくなり、得られる成形体の収率が低下する懸念がある。また、この比が10.0を越えた場合には、靱性の低下が著しくなる恐れがある。

【0070】

It makes the ratio of the metallic element with respect to the phosphorus of the apatite type compound of this invention into molar ratio, and it is desirable that it is 0.9-10.0, more preferably, it is 1.2-5.0, most preferably, it is 1.3-2.5.

When this ratio is less than 0.9, mixing and a foaming of a bubble take place easily at the time of extrusion or a forming process.

There is concern to which the yield of the molded product obtained falls.

Moreover, when this ratio exceeds 10.0, there is a possibility that a decline of toughness may become remarkably.

【0071】

本発明のアパタイト型化合物が含有する有機物は、アパタイト型化合物100重量部あたり、0.5～100重量部であることが必要である。より好ましくは、1～100重量部、更には3～75重量部、特に好ましくは4～50重量部である。該有機物は、イオン結合反応、吸着反応あるいはグラフト化反応などの物理的、化学的相互作用によりアパタイト型化合物の内部や表面に取り込まれている有機物であるため、たとえポリアミドが可溶性フェノール溶媒を用いて溶解操作を行っても、溶媒中に溶解・溶出しにくいという性質を有しており、このことがアパタイト型化合物とマトリックスであるポリアミドとの固着、接着性を非常に向上させている。

【0071】

The organic substance which the apatite type compound of this invention contains needs to be 0.5 to 100 weight-parts per apatite type compound 100 weight-part.

More preferably, it is 1 to 100 weight-parts, furthermore, 3 to 75 weight-parts, most preferably, it is 4 to 50 weight-parts.

That ionic-bond reaction, adsorption reaction, or the grafting reaction is physical and since it is the organic substance received into the inside and the surface of an apatite type compound by the chemical interaction, in the solvent, it will have melting and the characteristic in which it does not elute and this organic substance will be, even if polyamide performs a melting operation using the soluble phenol solvent, this improves very much an adhesion with an apatite type compound and polyamide which is a matrix, and adhesion.

該有機物の量が、アパタイト型化合物100重量部あたり0.5重量部未満の場合には、得られる成形体の靱性の低下が大きくなる恐れがある。また100重量部を越えた場合には、成形加工性が低下する傾向にある。

【0072】

本発明者らの検討によれば、本発明における前記有機物は、分離したアパタイト型化合物の熱分解ガスクロマトグラフィーおよび熱分解成分のマスペクト(MS)、赤外吸収スペクトルの測定結果から、ポリアミド形成成分、ポリアミド、あるいはこれらの反応生成物である。従って本発明の前記有機物は、特にマトリックスであるポリアミドとの固着、接着性がより向上する点から、前記有機物の少なくとも一部がポリアミドであることが好ましい。また、前記有機物には、水が含有されてもかまわない。

【0073】

本発明の前記有機物の含有量は、具体的には、(i)アパタイト型化合物の分離操作、(ii)熱減量率の測定、(iii)熱分解成分の測定による有機物の定量、を行うことによって求めることができる。以

There is a possibility that a decline of the toughness of the molded product from which the quantity of this organic substance is obtained in the case of less than 0.5 weight-part per apatite type compound 100 weight-part may become bigger.

Moreover, when 100 weight-parts is exceeded, moldability tends to fall.

【0072】

According to examination of the present inventors, said organic substances in this invention are the polyamide formation component from the thermal cracking gas chromatography of the separated apatite type compound and mass SUPEKUTO (MS) of the thermal decomposition component, and the measurement_result of an infrared absorption spectrum, polyamide, or these reaction products.

Therefore, as for said particularly organic substance of this invention, it is desirable that at least one part of the point of view which an adhesion with polyamide which is a matrix, and adhesion improve more to said organic substance is polyamide.

Moreover, water may contain in said organic substance.

【0073】

Specifically, the content of said organic substance of this invention is, - A separation operation of 1 apatite type compound, (ii) A measurement of a heat amount-decrease rate, (iii) The assay of the organic substance by measurement of the thermal decomposition

下に、詳細に説明する。

component, it can require by performing these.
Below, it demonstrates in detail.

[0074]

(i) アパタイト型化合物の分離操作: ポリアミド複合体、ポリアミド樹脂複合体、樹脂組成物あるいはその成形品10gを秤量し、90重量%フェノール200mlと混合し、40℃で2時間攪拌し、遠心分離器を用いて分離操作を行い、上澄み溶媒を除去する。さらに200mlのフェノールを加え、以後同様な溶解操作と遠心分離器を用いた分離操作を4回繰り返し行う。引き続き、99.5重量%エタノール200mlを加えて、23℃で2時間攪拌し、遠心分離器を用いて分離操作を行い、上澄み溶媒を除去する。この操作をさらに4回繰り返した後、減圧乾燥器中で乾燥し、アパタイト型化合物を得る。なお、ポリアミド以外の樹脂成分の溶解操作は、上記ポリアミド溶解操作前あるいはその後に、他の樹脂が可溶な溶媒を用いて行えば良い。

[0074]

(i) A separation operation of 1 apatite type compound : measure a polyamide composite body, a polyamide-resin composite body, a resin composite, or 10g of its formed product, it mixes with phenol 200 ml 90weight%, it stirs at 40 degrees C for 2 hours, it performs a separation operation using a centrifuge and removes the supernatant-fluid solvent.

Furthermore, it adds a 200 ml phenol and performs repeatedly the similar melting operation as henceforth, and the separation operation using centrifuge 4 times.

Then, it adds ethanol 200 ml 99.5weight%, and stirs at 23 degrees C for 2 hours, it performs a separation operation using a centrifuge and removes the supernatant-fluid solvent.

Further, after repeating this operation 4 times, it dries it in a drying-under-reduced-pressure device, it obtains an apatite type compound.

In addition, what is sufficient is just to perform a melting operation of resin component other than polyamide before the above-mentioned polyamide melting operation or using the solvent with other resin soluble after that.

[0075]

(ii) 熱減量率(X(重量部/アパタイト型化合物100重量部))の測定: 得られたアパタイト型化合物5~15mgを秤量し、熱重量分析(TGA)装置により、30℃から550℃まで99.9℃/minで昇温

[0075]

(ii) A measurement of a heat amount-decrease rate (X (weight-part / apatite type compound 100 weight-part)): Measure obtained apatite type compound 5-15 mg, with a thermomechanical-analyses (TGA) apparatus, it maintains at 550 degrees C after temperature

後、550℃で1時間保持する。30℃における初期重量(W_0)と、550℃で1時間保持した後の最終重量(W_1)を用いて、下式に熱減量率 X を算出できる。

熱減量率 X (重量部/アパタイト型化合物100重量部) = $(W_0 - W_1) \times 100 / W_1$

rise from 30 degrees C to 550 degrees C at 99.9 degrees C/min for 1 hour.

The heat amount-decrease rate X is computable in the following Formula using the initial mass (W_0) in 30 degrees C, and the final mass (W_1) after maintaining at 550 degrees C for 1 hour.

Heat amount-decrease rate X (weight-part / apatite type compound 100 weight-part) = $(W_0 - W_1) * 100 / W_1$

[0076]

(iii) 熱分解成分の測定による有機物の定量: 前記(i)により得られたアパタイト型化合物を1~10mg秤量し、熱分解ガスクロマトグラフィーにより、熱分解温度550℃、カラム温度50~320℃(昇温速度20℃/min)の条件下で測定する。得られた熱分解ガスクロマトグラフィーのピログラムを、保持時間2min未満と2min以上に分けそのピーク面積を算出する。2min以下の成分は二酸化炭素などの低分子量成分であるため、この低分子量成分を全体から差し引き、有機物の量とした。具体的には、それぞれの面積 S_a (2min未満)と S_b (2min以上)を算出し、前記(ii)の熱減量率 X を用いて、下式にて有機物の量を算出する。

有機物の量(重量部/アパタイト型化合物100重量部) = $X \cdot S_b / (S_a + S_b)$

[0076]

The assay of the organic substance by measurement of the thermal decomposition component: (iii) Measure 1 - 10 mg of apatite type compounds obtained by said (i), with a thermal cracking gas chromatography, it measures on conditions with a thermal decomposition temperature of 550 degrees C, and a column temperature of 50 - 320 degrees C (the temperature increase rate of 20 degrees C / min).

It divides the pyro gram of the obtained thermal cracking gas chromatography into less than 2 min of holding time, and 2 min or more, and computes the peak area.

Since the component of 2 or less min was low-molecular-weight component, such as a carbon dioxide, it deducted this low-molecular-weight component from the whole, and made it the quantity of an organic substance.

Specifically, it computes each area S_a (less than 2 min) and S_b (2 or more min), it computes the quantity of an organic substance in the following Formula using said heat

amount-decrease rate X of (ii).

Quantity (weight-part / apatite type compound
100 weight-part) = X-Sb/of an organic substance
(Sa+Sb)

[0077]

本発明のアパタイト型化合物の平均粒子径は、好ましくは0.001～1 μm、より好ましくは0.001～0.5 μmである。本発明における平均粒子径は、電子顕微鏡写真法により求めることができ、該平均粒子径は次のようにして算出することができる。すなわち、ポリアミド複合体、ポリアミド樹脂複合体、あるいは樹脂組成物や得られる成形体から切り出した超薄切片の透過型電子顕微鏡(TEM: 写真倍率5万倍あるいは10万倍)を撮影し、アパタイト型化合物の粒子径 d_i 、粒子数 n_i を求め、次式により平均粒子径を算出する。

平均粒子径 = $\Sigma d_i \cdot n_i / \Sigma n_i$

本発明の熱可塑性樹脂組成物中のアパタイト型化合物は、ポリアミドと固着、接着性が高いということから、アパタイト型化合物の50重量%以上がポリアミド中に存在することが好ましい。

[0077]

The average particle diameter of the apatite type compound of this invention becomes as follows.

Preferably it is 0.001 to 1 micrometer, more preferably, it is 0.001 to 0.5 micrometer.

It can require for the average particle diameter in this invention by an electron-micrograph method, and can compute this average particle diameter as follows.

That is, it images the transmission electron microscope (TEM: one 50,000 times the photography multiplying factor of this, 100,000 times) of the ultrathin section cut down from the polyamide composite body, the polyamide-resin composite body, or a resin composite and the molded product obtained, it requires particle-diameter d_i of an apatite type compound, and number n_i of particles, and computes average particle diameter by following Formula.

Average particle diameter = $(\Sigma d_i \cdot n_i) / (\Sigma n_i)$

Since it says that the apatite type compound in the thermoplastic-resin composition of this invention has polyamide, an adhesion, and high adhesion, it is desirable that 50 weight % or more of an apatite type compound exists in polyamide.

[0078]

[0078]

本発明のポリエステル系樹脂の配合量は、ポリアミド100重量部に対して0.1～300重量部であることが好ましく、1～200重量部がより好ましく、10～100重量部が最も好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、耐水性などの改良効果が顕著でなくなる傾向にあり、また300重量部を越えた場合には、強度、靱性などの低下を引き起こす懸念がある。

[0079]

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、前記ポリアミド複合体、ポリエステル系樹脂、必要に応じて耐衝撃性改良材、変性剤（不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和イミド化合物）、あるいはポリカーボネートなどのようなポリアミドやポリエステル以外の樹脂を配合し、混合する方法であれば特に限定はされないが、好ましい方法としては、バンバリーミキサー、ミキシングロール、単軸あるいは二軸の押出機などを用いて、熔融混練する方法を挙げることができる。

[0080]

前記耐衝撃性改良材は、特に限定はしないが、例えばエチレンと不飽和カルボン酸あるいは不飽

It is desirable that it is 0.1 to 300 weight-parts to 100 weight-parts of polyamide, as for the blending quantity of the polyester type resin of this invention, 1 to 200 weight-parts is more preferable, and its 10 to 100 weight-parts are the most desirable.

When a blending quantity is less than 0.1 weight-part, the improvement effects, such as water resistance, become less remarkable trend.

Moreover, when 300 weight-parts is exceeded, there is concern which causes a decline of the strength, toughness, etc.

[0079]

The manufacturing method of the thermoplastic-resin composition of this invention mixes said polyamide composite body, the polyester type resin, and resin other than polyamide as required, such as a shock-proof improvement material, a denaturant (a unsaturated-carboxylic-acid compound or its derivative, an unsaturated epoxy compound, unsaturated imide compound), or a polycarbonate, or polyester, if it is the method of mixing, limitation in particular will not be carried out.

However, it can mention the method of melt-kneading, using a Banbury mixer, a roll mill, a single axis, or a biaxial extruder as desirable method.

[0080]

Although said shock-proof improvement material does not carry out limitation in particular, for example, the block copolymer

和カルボン酸金属塩とからなる共重合体、エチレン・ α -オレフィン系共重合体あるいはその変性物、ビニル系芳香族化合物および共役ジエン系化合物から得られるブロック共重合体あるいはその変性物、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、

obtained from the copolymer which is made up of ethylene, a unsaturated carboxylic acid, or a unsaturated-carboxylic-acid metallic salt, ethylene and a (alpha)-olefin-type copolymer or its modified substance, a vinyl type aromatic compound, and a conjugated-diene type compound or its modified substance, a natural rubber, a polybutadiene, a polyisoprene, a polyisobutylene, a neoprene,

[0081]

ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エビクロロヒドリンゴムなど、あるいはそれらの変性物、ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシェルゴム (ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム (MBS)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアシェルゴム (MAS)、

[0081]

Those modified substances, such as the polysulfide rubber, a Thiokol rubber, an acrylic rubber, a urethane rubber, a silicone rubber, and shrimp chlorohydrin rubber, butadiene-acrylonitrile-styrene-core-shell rubber (ABS), methylmethacrylate-styrene-butadiene rubber-core-shell rubber (MBS), methylmethacrylate-butylacrylate-styrene-core-shell rubber (MAS),

[0082]

オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム (MABS)、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシェルゴム (AABS)、ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム (SBR)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレートシロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシェルゴムなどのコアシェルタイプあるいはそれらの変性物などから選ばれる少なくとも1種の化合物を挙

[0082]

It can mention at least 1 type of compound chosen from core-shell types or those modified substances, such as siloxane content core-shell rubber including octyl acrylate-styrene-butadiene rubber-core-shell rubber (MABS), alkyl acrylate-butadiene-acrylonitrile-styrene core-shell rubber (AABS), styrene-butadiene rubber-core-shell rubber (SBR), and methylmethacrylate-butylacrylate siloxane, etc.

げることができる。

【0083】

前記変性物を得るための変性剤としては、不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和イミド化合物などを挙げることができる。これら耐衝撃改良材の中で、好ましいものとしては、(a)エチレン・ α -オレフィン系共重合体あるいはその変性物、(b)ビニル系芳香族化合物および共役ジエン系化合物から得られるブロック共重合体あるいはその変性物を挙げることができる。

【0084】

以下これらの耐衝撃性改良剤について詳細に説明する。

(a)エチレン・ α -オレフィン系共重合体あるいはその変性物

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体は、密度が 900Kg/m^3 未満、より好ましくは $850\sim 890\text{Kg/m}^3$ の、エチレンと炭素数が3以上の α -オレフィンとの共重合体である。炭素数が3以上の α -オレフィンは、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどをあげることができる。これらは1種でもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

【0083】

As a denaturant for obtaining said modified substance, it can mention a unsaturated-carboxylic-acid compound or its derivative, an unsaturated epoxy compound, an unsaturated imide compound, etc.

As a thing desirable in a these shock-proof improvement material, (a) Ethylene and (alpha)-olefin-type copolymer, or its modified substance, (b) It can mention the block copolymer obtained from a vinyl type aromatic compound and a conjugated-diene type compound, or its modified substance.

【0084】

It demonstrates these shock-proof improvement agents in detail below.

(a) Ethylene and (alpha)-olefin-type copolymer, or its modified substance

The density of said ethylene and (alpha)-olefine copolymer is under 900Kg/m^3 , more preferably, it is the copolymer of the ethylene and the C3 or more (alpha)-olefin of $850\sim 890\text{Kg/m}^3$.

A C3 or more (alpha)-olefin can mention propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, etc. specifically. At least one sort, these are possible and it may combine 2 or more types them.

**[0085]**

また、例えばジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの不飽和結合を有する構成単位を含有させてもかまわない。エチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレン含有量は30～95モル%であることが好ましく、より好ましくは40～90モル%、さらに好ましくは50～85モル%である。エチレン・ α -オレフィン共重合体のエチレン含有量が95モル%を越えたり、あるいは30モル%より少ない場合には、エチレン・ α -オレフィン共重合体を配合しても、顕著な耐衝撃性の改良効果が見られないことがある。

[0086]

エチレン・ α -オレフィン共重合体は、MFR(190℃、荷重2160g)が0.05～100g/10分程度が好ましく、0.1～50g/10分であることがより好ましい。分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比)は10以下程度が好ましい。さらに、結晶化度は0～50%が好ましく、0～20%であることがより好ましい。上記範囲をはずれると耐衝撃性改良効果が顕著でなくなる傾向にある。

[0087]**[0085]**

Moreover, for example, it is sufficient to contain the structural unit which has unsaturated bonds, such as dicyclopentadiene and ethylidene norbornene.

As for ethylene and a (alpha)-olefine copolymer, it is desirable that an ethylene content is 30 to 95 mol %, more preferably, it is 40 to 90 mol %, furthermore, preferably it is 50 to 85 mol %.

When the ethylene content of ethylene (alpha)-olefine copolymer exceeds 95 mol % or fewer than 30 mol %, even if it mixes ethylene and a (alpha)-olefine copolymer, the prominent shock-proof improvement effect may not be seen

[0086]

About 0.05 to 100 g/10min has desirable MFR (190 degrees C, 2160g of loads), and, as for ethylene and a (alpha)-olefine copolymer, it is more preferable that it is 0.1 to 50 g/10min.

About 10 or less of a molecular weight distribution (ratio of a weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn)) is desirable.

Furthermore, 0 to 50% of a degree of crystallinity is desirable, and it is more preferable that it is 0 to 20%.

When it dislocates from the above-mentioned range, it is in the trend the shock-proof improvement effect becomes less remarkable trend

[0087]

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体は、チーグラー・ナッタ触媒またはメタロセン系触媒を用いた方法、その他、ICI法、BASF法、フィリップス法、スタンダード法などの公知の方法により製造することができる。また、エチレン・ α -オレフィン系共重合体は、不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和イミド化合物などをグラフト化し、変性エチレン・ α -オレフィン共重合体として、用いることもできる。

[0088]

エチレン・ α -オレフィン共重合体の変性方法としては、溶融混練法、溶液法、スラリー法を挙げることができる。いずれの方法によっても好ましく行うことができる。溶融混練法の場合には、変性に用いる前記変性剤(不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和イミド化合物)と、ラジカル重合用触媒を併存させて、押出機を用いて、150～350℃の温度に加熱して溶融混練すればよい。一方、溶液法、スラリー法の場合には、キシレンなどの有機溶剤にエチレン・ α -オレフィン共重合体、変性剤、およびラジカル重合触媒とを溶解、あるいはスラリー状態とし、80～350℃の温度で攪拌しながら変性すればよい。配合する変性

It can manufacture said ethylene and (alpha)-olefine copolymer by the method of public knowledge, such as method which used the Ziegler Natta catalyst or the metallocene catalyst, other ICI method, BASF method, the Phillips method, and the standard method.

Moreover, ethylene and a (alpha)-olefin-type copolymer graft a unsaturated-carboxylic-acid compound or its derivative, an unsaturated epoxy compound, an unsaturated imide compound, etc., it can also use as modification ethylene and a (alpha)-olefine copolymer.

[0088]

As the modification method of ethylene and a (alpha)-olefine copolymer, it can mention the melt-kneading method, a solution technique, and the slurry method, and can carry out preferably also with an any method.

In the case of the melt-kneading method, it coexists said denaturant (a unsaturated-carboxylic-acid compound or its derivative, an unsaturated epoxy compound, unsaturated imide compound) which it uses for modification, and the catalyst for radical polymerization, what is necessary is to heat in temperature of 150 - 350 degrees C, and just to melt-knead using an extruder.

On the other hand, in the case of a solution technique and the slurry method, it changes ethylene and a (alpha)-olefine copolymer, a denaturant, and the radical polymerization catalyst into melting or a slurry state at organic solvents, such as a xylene, what is sufficient is

剤の量は、エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部に対して、0.01~10重量%が好ましい。

just to modify, agitating at the temperature of 80 - 350 degrees C.

As for the quantity of the denaturant to mix, 0.01 to 10 weight% is desirable to ethylene and 100 weight-parts of (alpha)-olefine copolymers.

[0089]

前記変性剤である不飽和カルボン酸化合物としては、アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ハロゲン化マレイン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ハロゲン化シトラコン酸、クロトン酸、ハロゲン化クロトン酸、イタコン酸、ハロゲン化イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンドービスシクロ-(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、メチル-エンドーシス-ビスシクロ-(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、エンドービスシクロ-(2,2,1)-1,2,2,7,7-ヘキサクロ-2-ヘプテン-5,6-ジカルボン酸など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0089]

As the unsaturated-carboxylic-acid compound which is said denaturant, acrylic acid, (alpha)-ethyl acrylic acid, methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a halogenated maleic acid, a citraconic acid, the tetrahydro phthalic acid, a methyl-tetra hydro phthalic acid, a halogenated citraconic acid, a crotonic acid, halogenated crotonic-acid, itaconic-acid, halogenated itaconic-acid, and cis- 4-cyclohexene -1,2-dicarboxylic acid, endo- bicyclo- (2, 2, 1) -5-heptene -2,3- dicarboxylic acid, methyl-endo- cis- bicyclo- (2,2, 1) -5- heptene -2,3-dicarboxylic acid, endo- bicyclo- (2,2, 1) -1,2,2,2,7,7-hexa chloro -2- heptene -5,6-dicarboxylic acid etc. can mention these blends.

[0090]

不飽和カルボン酸化合物の誘導体は、前記不飽和カルボン酸化合物の酸ハライド、無水、エステル、アミド、イミド、金属塩などを挙げることができ、例えば塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン

[0090]

The derivative of a unsaturated-carboxylic-acid compound can mention the acid halide of said unsaturated-carboxylic-acid compound, anhydrous, ester, an amido, an imide, a metallic salt, etc., for example, a malenyl chloride, a maleimide, maleic anhydride, a citraconic acid

酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。この中で、好ましいものとしては、無水マレイン酸、無水ナジック酸を挙げることができる。

[0091]

不飽和エポキシ化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸モノグリシジルエステル、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、p-グリシジルスチレン、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセンおよびビニルシクロヘキセンモノオキシドなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0092]

不飽和イミド化合物としては、例えばマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブ

anhydride, a monomethyl maleate, a maleic-acid dimethyl, the glycidyl maleate, etc. can mention these blends.

In this, it can mention maleic anhydride and anhydrous nadic acid as a desirable thing.

[0091]

As an unsaturated epoxy compound, they are the glycidyl acrylate and a glycidylmethacrylate, itaconic-acid monoglycidyl ester, itaconic-acid diglycidyl ester, butene tricarboxylic acid monoglycidyl ester, butene tricarboxylic acid diglycidyl ester, butene tricarboxylic acid triglycidyl ester, p- styrene carboxylic acid glycidyl ester, an arylglycidyl ether, 2-methyl arylglycidyl ether, a styrene- p- glycidyl ether, p- glycidyl styrene, a 3,4- epoxy- 1-butene, a 3,4- epoxy- 3-methyl -1- butene, 3,4- epoxy- 1-pentene, 3,4- epoxy- 3-methyl -1- pentene, a 5,6- epoxy- 1-hexene, a vinyl cyclohexene mono-oxide, etc. can mention these blends.

[0092]

As an unsaturated imide compound, they are a maleimide, N-methyl maleimide, N-ethylmaleimide, N-propyl maleimide, N-butyl

ロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(o-メチルフェニル)マレイミド、N-(m-メチルフェニル)マレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-(メトキシフェニル)マレイミド、

maleimide, N-octyl maleimide, N-phenyl maleimide, N-(o-methylphenyl) maleimide, N-(m-methylphenyl) maleimide, N-(p-methylphenyl) maleimide, and N-(methoxyphenyl) maleimide, for example,

[0093]

N-(クロルフェニル)マレイミド、N-(カルボキシフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、イタコンイミド、N-メチルイタコンイミド、N-フェニルイタコンイミドなどを挙げることができる。中でもN-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(カルボキシフェニル)マレイミドが好ましく用いられる。これらの不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、不飽和エポキシ化合物、あるいは不飽和イミド化合物は1種類であっても、2種類以上を組み合わせ用いてもかまわない。

[0093]

It can mention N-(chloro phenyl) maleimide, N-(carboxy phenyl) maleimide, N-benzyl maleimide, N-naphthyl maleimide, N-cyclohexyl maleimide, an itacone imide, N-methyl itacone imide, N-phenyl itacone imide, etc.

Particularly N-cyclohexyl maleimide, N-benzyl maleimide, N-phenyl maleimide, and N-(carboxy phenyl) maleimide are used preferably.

Even if these unsaturated carboxylic acids or the derivative of those, an unsaturated epoxy compound, or an unsaturated imide compound is a 1 type, and it uses in combination of 2 or more types, it does not care about it.

[0094]

ラジカル重合用触媒としては、例えばベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシン-3,1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソ

[0094]

As a catalyst for radical polymerization, they are a benzoyl peroxide, a dichloro benzoyl peroxide, a dicumyl peroxide, a di-tert-butyl peroxide, the 2,5-dimethyl-2,5-di(peroxy benzoate) hexyne-3,1,4-bis(tert-butylperoxy isopropyl) benzene, a lauroyl peroxide, and a tert-butyl per acetate, for example,

プロピル)ベンゼン、ラウロイルペ
ルオキシド、tert-ブチルペルア
セテート、

[0095]

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-
ブチルペルオキシ)ヘキシン-
3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-
ブチルペルオキシ)ヘキサ
ン、tert-ブチルペルベンゾエー
ト、tert-ブチルペルフェニルア
セテート、tert-ブチルペルイソ
ブチレート、tert-ブチルペル-
sec-オクトエート、tert-ブチル
ペルピバレート、クミルペルピバレ
ート、

[0096]

tert-ブチルペルジエチルアセ
テート、アゾビスイソブチロニトリ
ル、ジメチルアゾイソブチレートな
ど、あるいはこれらの混合物を挙
げることができる。中でも、好まし
いものとしてはジクミルペルオキシ
ド、ジ-tert-ブチルペルオキシ
ド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-
ブチルペルオキシ)ヘキシ
ン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-
ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘ
キサン、1, 4-ビス(tert-ブチ
ルペルオキシイソプロピル)ベン
ゼンなどのジアルキルペルオキシ
ドを挙げることができる。

[0097]

グラフト化反応した変性剤の量

[0095]

The 2,5- dimethyl- 2,5- di (tert- butylperoxy)
hexyne- 3,2,5-dimethyl- 2,5- di (tert-
butylperoxy) hexane, a tert- butyl pel benzoate,
a tert- butyl pel phenyl acetate, a tert- butyl pel
isobutyrate, a tert- butyl pel-sec-octoate, tert-
butyl pel pivalate, cumyl pel pivalate,

[0096]

A tert- butyl pel diethyl acetate, an
azobisisobutyronitril, a dimethyl azo isobutyrate,
etc. can mention these blends.

Particularly, as a desirable thing, it can mention
dialkyl peroxides, such as a dicumyl peroxide, a
di- tert- butyl peroxide, the 2,5- dimethyl- 2,5- di
(tert- butylperoxy) hexyne- 3,2,5-dimethyl- 2,5-
di (tert- butylperoxy) hexane, and 1, 4-bis (tert-
butylperoxy isopropyl) benzene.

[0097]

As for the quantity of the denaturant which

は、得られる樹脂組成物の成形性や物性が優れるという点から、エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部に対して、0.01～7重量部であることが好ましい。また、密度は900Kg/m³未満であることが好ましく、850～890Kg/m³であることがより好ましい。さらにMFR(190℃、荷重2160g)が0.05～100g/10分が好ましく、0.1～50g/10分であることがより好ましい。

[0098]

(b)ビニル系芳香族化合物および共役ジエン系化合物から得られるブロック共重合体あるいはその変性物

前記ビニル系芳香族化合物および共役ジエン系化合物から得られるブロック共重合体は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とするブロックBとからなるブロック共重合体である。これらのブロック共重合体の構造は、例えば、A-B、A-B-A、A-B-A-B、(A-B)₄-Si、A-B-A-B-Aなどの構造を有するブロック共重合体である。また、ブロックB部分の一部が水素添加されてもかまわない。

[0099]

carried out grafting reaction, it is desirable that it is 0.01 to 7 weight-parts to ethylene and 100 weight-parts of the point of view that the fabricability and the physical property of a resin composite which are acquired are excellent to (alpha)-olefine copolymers.

Moreover, as for a density, it is desirable that it is under 900Kg/m³, and it is more preferable that it is 850-890Kg/m³.

Furthermore, 0.05 to 100 g/10min. has desirable MFR (190 degrees C, 2160g of loads), and it is more preferable that it is 0.1 to 50 g/10min.

[0098]

(b) Block copolymer obtained from vinyl type aromatic compound and conjugated-diene type compound, or its modified substance

The block copolymer obtained from said vinyl type aromatic compound and a conjugated-diene type compound is a block copolymer which is made up of polymer block A which makes an agent at least 1 vinyl aromatic compound, and block B which makes an agent at least 1 conjugated-diene compound.

The structure of these block copolymers is a block copolymer which has structure, such as A-B, A-B-A, A-B-A-B, (A-B)-Si, and A-B-A-B-A, for example.

Moreover, hydrogenation of a part of block B part may be carried out.

[0099]

ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレンなどを挙げることができる。これら化合物は1種でも良いし、2種以上を組み合わせてもよい。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどを挙げることができる。これら化合物は1種でも良いし、2種以上を組み合わせてもよい。

[0100]

ブロック共重合体の数平均分子量は好ましくは、1万～100万であり、より好ましくは2万～50万の範囲である。さらに、分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比)は10以下が好ましい。なお、ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの組み合わせのいずれであってもよい。

[0101]

前記ブロック共重合体の中でも、上記したブロック共重合体の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの脂肪族系二重結合を、70%以上水素添加した水添ブロック共重合体が好ましく用い

As a vinyl aromatic compound which comprises a block copolymer, it can mention styrene, a (alpha)methylstyrene, vinyltoluene, p-tert-butylstyrene, a diphenylethylene, etc., for example.

As for a these compound, at least one sort is possible.

It is sufficient to combine 2 or more types.

Moreover, as a conjugated-diene compound, it can mention a butadiene, an isoprene, a 1,3-pentadiene, a 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, etc., for example.

As for a these compound, at least one sort is possible.

It is sufficient to combine 2 or more types.

[0100]

Preferably the number average molecular weight of a block copolymer is 10,000-1 million. More preferably, it is the range of 20,000-500,000.

Furthermore, as for a molecular weight distribution (ratio of a weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn)), ten or less are desirable.

In addition, any of a linear, branch, and radial or such combination may be sufficient as the molecular structure of a block copolymer.

[0101]

The hydrogenated block copolymer which hydrogenated 70 % or more of aliphatic type double bonds of the polymer block B of said block copolymer which particularly makes an agent the conjugated-diene compound of said block copolymer is used preferably, it is the

られ、より好ましくは80%以上まで水素添加した水添ブロック共重合体である。この水素添加率は、赤外分光スペクトルやNMRなどで測定することができる。

[0102]

これら水添ブロック共重合体の製造方法は、特に限定はされないが、例えば、特開昭47-11486号公報、特開昭49-66743号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭54-126255号公報、特開昭56-10542号公報、特開昭56-62847号公報、特開昭56-100840号公報、特開平2-300218号公報、英国特許第1130770号および米国特許第3281383号および同第3639517号明細書に記載された方法や英国特許第1020720号および米国特許第3333024号および同第4501857号明細書に記載された方法を挙げることができる。

[0103]

また、前記変性・エチレン・ α -オレフィン共重合体の場合と同様な方法を用いて、不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和イミド化合物などをグラフト化し、変性ブロック共重合体として、用いることもできる。この場合、グラフト化する変性剤の量は、グラフト化反応した変性剤の量は、得られる樹

hydrogenated block copolymer hydrogenated to 80 % or more more preferably.

It can measure this hydrogenation rate by an infrared-spectroscopy spectrum or NMR etc.

[0102]

Although limitation in particular is not carried out as for the manufacturing method of a these hydrogenated block copolymer, for example, it can mention the method described by Unexamined-Japanese-Patent No. 47-11486, 49-66743, 50-75651, 54-126255, 56-10542, 56-62847, 56-100840, Unexamined-Japanese-Patent No. 2-300218, GB Patent 1130770, and US Patent 3281383 and 3639517 and the method described by GB Patent 1020720 and US Patent 3333024 and 4501857.

[0103]

Moreover, it grafts a unsaturated-carboxylic-acid compound or its derivative, an unsaturated epoxy compound, an unsaturated imide compound, etc. using the similar method as the case of said modification, ethylene, and (alpha)-olefine copolymer, it can also use as a modification block copolymer. In this case, as for the quantity of the denaturant which carried out grafting reaction of the quantity of the denaturant to graft, it is

脂組成物の成形性や物性が優れるという点から、ブロック共重合体あるいはその水添ブロック共重合体100重量部に対して、0.01～7重量部であることが好ましい。

desirable that it is 0.01 to 7 weight-parts to the point of view that the fabricability and the physical property of a resin composite which are acquired are excellent to a block copolymer or 100 weight-parts of its hydrogenated block copolymer.

[0104]

本発明の熱可塑性樹脂組成物中のポリエステル系樹脂の分散状態は、四酸化オスミウムおよび／または四酸化ルテニウムによる染色固体法で調整された超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察することができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物の分散構造は、特に限定しないが、ポリアミドが連続相であり、ポリエステル系樹脂が分散相を形成する形態が好ましい。

[0104]

The dispersion state of the polyester type resin in the thermoplastic-resin composition of this invention can observe the ultrathin section adjusted by the dyeing solid method by the osmium tetroxide and/or a ruthenium tetraoxide with a transmission electron microscope.

Polyamide is a continuous phase although the decentralized structure in particular of the thermoplastic-resin composition of this invention is not limited.

The form in which the polyester type resin forms dispersed phase is desirable.

[0105]

本発明のポリエステル系樹脂の平均粒子径は、好ましくは5 μm 以下が好ましい。平均粒子径が5 μm を越えると耐衝撃性が低下する傾向にある。ポリエステル系樹脂の平均粒子径は、電子顕微鏡写真法により求めることができ、該平均粒子径は次のようにして算出することができる。樹脂組成物やその成形体から切り出した超薄切片の透過型電子顕微鏡(2.5万倍)を撮影し、分散相の粒子径 d_i 、粒子数 n_i を求め、次式により平均粒子径を算出する。

[0105]

The average particle diameter of the polyester type resin of this invention becomes as follows. Preferably 5 micrometer or less is desirable.

When average particle diameter exceeds 5 micrometer, it is in the trend for an impact strength to fall.

It can require for the average particle diameter of the polyester type resin by an electron-micrograph method, and can compute this average particle diameter as follows.

It images the transmission electron microscope (25,000 twice) of the ultrathin section cut down from a resin composite or its molded product, it requires particle-diameter d_i of dispersed

平均粒子径 = $\Sigma d_i \cdot n_i / \Sigma n_i$
 この場合、粒子径が球状とみなせない場合には、その短径と長径を測定し、両者の和の1/2を粒子径とする。また、平均粒子径の算出には最低2000個の粒子径を測定する。

phase, and number n_i of particles, and computes average particle diameter by following Formula.

Average particle diameter = $(\Sigma d_i \cdot n_i) / (\Sigma n_i)$

In this case, when a particle diameter cannot regard it as spherical, it measures that breadth and length, let 1/2 of both sum be a particle diameter.

Moreover, for calculation of average particle diameter, it measures at least 2000 particle diameters.

[0106]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形加工性に優れ、かつ得られる成形体が剛性、強度、耐衝撃性、耐熱性、吸水時の剛性や寸法安定性に優れるということから、自動車部品、電子電気部品、工業機械部品などの各種部品への応用が期待される。

[0106]

The thermoplastic-resin composition of this invention is excellent in moldability, and since it says that the molded product obtained is excellent in rigidity, the strength, an impact strength, heat resistance, and the rigidity at the time of water absorption and a dimensional stability, the application to various components, such as autoparts, electronic and electrical components, and industrial machine components, is anticipated.

[0107]

各種部品としては、例えばバンパー、スポイラー、サイドカバー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ルーフレール、ルーフレッグ、ドアミラースティ、ドアミラーカバー、ドアミラーブラケット、レインチャンネル、ワイパーブレード、サンルーフデフレクター、アウトドアの把手、フェンダー

[0107]

As various components, they are an automobile exterior and shell-plate components, such as a bumper, a spoiler, a side cover, a hood louver, a wheel cover, a wheel cap, a grill apron cover frame, a roof rail, a roof leg, a side mirror stay, a side mirror cover, a side mirror bracket, a rhein channel, a wiper blade, a sunroof deflector, an outdoor handle, a fender, and a tail lamp, a cylinder head cover, a radiator tank, and a timing belt cover, for example,

一、テールランプなどの自動車外装・外板部品、シリンダーヘッドカバー、ラジエータタンク、タイミングベルトカバー、

[0108]

コネクター、結束バンド、モーターファン、ギア・カム、熱風機ハウジング、チューブ、ホース、パワーステアリングオイルタンク、リザーバータンク、ブレーキオイルタンク、フューエルストレーナー、エアークリナー、ペーパーキャスター、クーリングファン、ファンシュラウド、オイルパン、エンジンマウント、エアサスタンク、ガソリンタンク、アルコールタンク、フレオンタンク、フューエルチューブ、フューエルストレーナー、ブレーキオイルタンク、クラッチオイルタンク、パワーステアリングタンク、クーラー用フレオンチューブ、エアークリナー、インテクマニーホールド、サージタンクなどの自動車アンダーフード部品、

[0109]

レジスターブレード、ウォッシャーレバー、ウインドーレギュレーターハンドル、ウインドーレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、サンバイザーアーム、シートロック部品、アクセルペダルなどの得られる成形体、ホイールリム、ホイールスポーク、サドル、サドルポ

[0108]

A connector, the binding band, a motor fan, a gear cam, a hot-air machine housing, a tube, a hose, a power-steering oil tank, a reservoir tank, a brake oil tank, a fuel strainer, an air cleaner, a paper caster, a cooling fan, a fan shroud, an oil pan, an engine mount, an air-sus tank, a gas tank, an alcohol tank, a Freon tank, a fuel tube, a fuel strainer, a brake oil tank, automobile under hood components, such as a clutch oil tank, a power-steering tank, a Freon tube for coolers, an air cleaner, a intake manifold, and a surge tank,

[0109]

Electronic-office-equipment field articles, such as components for furniture, such as a leg of components for two-wheeled vehicles, such as bicycles, such as the molded product obtained, a wheel rim, a wheel spoke, a saddle and saddle post, such as the knob of an air-register blade, a washer lever, a window regulator handle, and a window regulator handle, a passing-light lever, a sun-visor bracket, a

スト、ハンドル、スタンド、荷台などの自転車などの二輪車用部品、機の脚、椅子の脚、座、キャビン、ワゴンなどの家具用部品、パソコンハウジングなどのOA機器分野用品、

[0110]

スイッチ類、超小型スライドスイッチ、DIPスイッチ、スイッチのハウジング、ランプソケット、結束バンド、コネクタ、コネクタのハウジング、コネクタのシェル、ICソケット類、コイルボビン、ボビンカバー、リレー、リレーボックス、コンデンサーケース、モーターの内部部品、小型モーターケース、ダンシングプーリーなどの電子電気部品、

[0111]

歯ブラシ用などのブラシ用ブリッスル、マジックファスナー、タイヤコード、ベルト、人工芝生、絨毯、自動車座席用シート、漁網、ロープ、ザイル、フィルター用糸、ホース用補強糸、バルブハウジング、釘、ねじ、ボルト、ボルトナット、スペーサー、インシュレーター、ファスナー、バックル、ワイヤーグリップ、アジャスターなどの床下部品、サッシ用クレセント、トイレ便座用温水タンクなどの温水用各種容器、各種シリンダー、洗濯機バランサー、スピーカーボックス、農薬用ボトル、飲料水用などの各

sun-visor arm, seat lock components, and an accelerator pedal, a handle, a stand, and a loading platform, and a desk, a leg of a chair, a seat, a cabin, and a trolley, and a personal computer housing,

[0110]

Electronic and electrical components, such as switches, micro slide-switch, DIP switch, a housing a switch, a lamp socket, a binding band, a connector, a housing of a connector, shell of a connector, IC sockets, coil bobbin, bobbin cover, relay, relay-box, capacitor case, internal components of a motor, small motor-case, and dance pulley,

[0111]

The bristles for brushes for toothbrushes etc., a magic fastener, a tire cord, a belt, an artificial lawn, a carpet, the sheet for automatic sitting in a circle seats, a fishing net, a rope, a rope, the thread for filters, splicing yarn for hoses, a valve housing, a nail, a screw, a bolt, a bolt nut, a spacer, an insulator, a fastener, a buckle, industrial machine components, such as various bottles various vessels for warm water, such as under-floor components, such as a wire grip and an adjuster, a crescent for sashes, and a hot-water tank for toilet toilet seats, various cylinders, a washing machine balancer, a loudspeaker box, the bottle for agrochemicals, for drinking water, etc., etc. are mentioned, in

種ボトルなどの工業機械部品などが挙げられ、その他各種用途に有用であることが期待できる。

addition, a useful thing is expectable for various applications.

[0112]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、公知の成形方法、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、溶融紡糸など、一般に知られているプラスチック成形方法を用いても、良好に成形加工ができる。

[0112]

Even if the molding method of public knowledge, for example, a press molding, injection moulding, gas-assist injection moulding, welding forming, extrusion molding, blow molding, film forming, a blow molding, multilayer forming, a melt spinning, etc. use the plastic molding method generally known, the forming process of the thermoplastic-resin composition of this invention is possible good.

[0113]

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、導電性カーボンブラックを添加してもさせても差し支えない。導電性カーボンブラックの含有量としては、ポリアミド100重量部に対して1～50重量部が好ましく、3～30重量部がより好ましい。導電性カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブなどが挙げられるが、中でも良好な鎖状構造を有し、凝集密度が大きいものが好ましい。

[0113]

Even if it adds an electroconductive carbon black and carries out, it does not interfere with the thermoplastic-resin composition of this invention.

As a content of an electroconductive carbon black, 1 to 50 weight-parts is desirable to 100 weight-parts of polyamide, and three to 30 weight is more preferable.

As an electroconductive carbon black, acetylene black, the kitchen black, a carbon nanotube, etc. are mentioned.

However, it has chain structure good particularly, a thing with the large aggregation density is desirable.

[0114]

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で通常のポリアミド樹脂やポリエステル系樹脂に

[0114]

The filler used for a usual polyamide resin and the usual polyester type resin in the range which does not impair objective of the invention as required in the thermoplastic-resin

用いられる充填剤、例えば三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、すず酸亜鉛、ヒドロキシすず酸亜鉛、ポリリン酸アンモニウム、シアヌル酸メラミン、サクシノグアナミン、ポリリン酸メラミン、硫酸メラミン、フタル酸メラミン、芳香族系ポリフォスフェート、複合ガラス粉末などの難燃剤、チタンホワイトやメタリック顔料などの着色剤、リン系熱安定剤やヒンダードフェノールに代表される熱安定剤、成形性改良剤、種々の可塑剤、耐候性向上剤や帯電防止剤などの各種添加剤を含有させることができる。

composition of this invention, for example, the antimony trioxide, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, a zinc borate, tin acid zinc, hydroxy tin acid zinc, an ammonium polyphosphate, a cyanuric-acid melamine, a succino guanamine, a polyphosphoric acid melamine, a sulfuric-acid melamine, flame retardants, such as a phthalic-acid melamine, an aromatic poly phosphate, and a composite glass powder, it can contain various additive agents, such as tinction, such as a titanium white and a metallic pigment, a phosphorus type thermal stabilizer and the thermal stabilizer represented by the hindered phenol, a fabricability improvement agent, various plasticizer, a weather-resistance improvement agent, and an antistatic agent.

[0115]
【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

1. ポリアミド形成成分とアパタイト型化合物形成成分の特性
(1-1) アパタイト型化合物形成成分の含有量(重量%)
ポリアミド形成成分とアパタイト型化合物形成成分の配合量から算出した。

[0115]
[EMBODIMENT OF THE INVENTION]

Hereafter, an Example demonstrates this invention in greater detail.

This invention is not limited to the following Examples, unless the summary is exceeded.

In addition, it performed as follows physical-property evaluation described in the following Examples and Comparative Example.

1. Property of polyamide formation component and apatite type compound formation component

(1-1)

The content of the apatite type compound formation component (weight%)

It computed from the blending quantity of the polyamide formation component and the apatite

type compound formation component.

(1-2) アパタイト型化合物形成成分のリンに対する金属元素のモル比
アパタイト型化合物形成成分中の金属元素およびリンを定量し、モル比を算出した。

(1-2)
Molar ratio of the metallic element with respect to the phosphorus of the apatite type compound formation component
It assays the metallic element and phosphorus in the apatite type compound formation component, it computed molar ratio.

[0116]

(a) 金属元素の定量: 以下、金属元素としてカルシウムの場合につき説明するが、他の金属元素についても同様にして求めることができる。アパタイト型化合物形成成分0.5gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化する。冷却後、塩酸5mlおよび純水5mlを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500mlとした。装置はThermoJarrellAsh製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長317.933nmにて定量した。

[0116]

(a) The assay of a metallic element : demonstrate per case of calcium as a metallic element hereafter.
It can require similarly about another metallic element.
It measures 0.5g of apatite type compound formation component to a platinum dish, it carbonizes with 500-degree-C electric furnace.
After cooling, it adds 5 ml of hydrochloric acid, and 5 ml of purified water, and carries out boiling melting on a heater.
It cools again, it added the purified water and could be 500 ml.
It assayed the apparatus in wavelength 317.933 nm by the high frequency inductively-coupled-plasma (ICP) spectrographic analysis using the product IRIS/IP made from ThermoJarrellAsh.

[0117]

(b) リンの定量: アパタイト型化合物形成成分0.5gを秤量し濃硫酸を20ml加え、ヒーター上で湿式分解した。冷却後、過酸化水素5mlを加え、ヒーター上で加熱し、

[0117]

(b) The assay of a phosphorus : it measured 0.5g of apatite type compound formation component, added 20 ml of strong sulfuric acid, and carried out the wet degradation on the heater.

全量が2～3mlになるまで濃縮した。再び冷却し、純水で500mlとした。装置はThermoJarrellAsh製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長213.618(nm)にて定量した。

It adds 5 ml of hydrogen peroxides after cooling, and heats on a heater, it concentrated until it became 2 - 3 ml of whole quantity.

It cools again, it could be 500 ml with the purified water.

It assayed the apparatus on wavelength 213.618 (nm) by the high frequency inductively-coupled-plasma (ICP) spectrographic analysis using the product IRIS/IP made from ThermoJarrellAsh.

[0118]

2. ポリアミド樹脂組成物の特性
(2-1)ポリアミドの重量平均分子量(Mw)

ポリアミド複合体を用いて、ゲルパーミッショクロマトグラフィー(GPC)により求めた。装置は東ソー(株)製HLC-8020、検出器は示差屈折計(RI)、溶媒はヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)、カラムは東ソー(株)製TSKgel-GMHHR-Hを2本とG1000HHRを1本用いた。溶媒流量は0.6ml/min、サンプル濃度は、1～3(mgサンプル)/1(ml溶媒)であり、フィルターでろ過し、不溶分を除去し、測定試料とした。得られた溶出曲線をもとに、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)換算により、重量平均分子量(Mw)を算出した。

[0118]

2. Property of polyamide-resin composition
(2-1)

The weight average molecular weight (Mw) of polyamide

It required with the gel per ミッショ chromatography (GPC) using the polyamide composite body.

As for the apparatus, HLC-8020 by Tosoh CORP. and a detector used the differential refractometer (RI), the solvent used the hexafluoro isopropanol (HFIP), and the column used one of 2 and G1000HHR for TSKgel-GMHHR-H by Tosoh CORP.

The solvent flow is 0.6 ml/min and sample concentration is 1-3 (mg sample) / 1 (ml solvent).

It filters with a filter, it removes an insoluble content, it considered it as the measurement sample.

Based on the obtained elution curve, it computed the weight average molecular weight (Mw) by polymethyl methacrylate (PMMA) conversion.

[0119]

(2-2) アパタイト型化合物の含有量の定量(重量部/100重量部ポリアミド)

ポリアミド複合体を100±20℃で8時間乾燥し冷却する。組成物を白金皿に1g秤量し、650±20℃の電気炉で灰化し、冷却後、その重量を秤り、アパタイト型化合物の含有量を定量した。

(2-3) アパタイト型化合物のリンに対する金属元素のモル比
アパタイト型化合物の金属元素およびリンを定量し、モル比を算出した。

[0119]

(2-2)

The assay of the content of an apatite type compound (weight-part / 100 weight-part polyamide)

It dries a polyamide composite body at 100 +/-20 degrees C for 8 hours, and cools.

It measures 1g of compositions to a platinum dish, it incinerates with a 650 +/-20 degrees C electric furnace, it weighed the weight after cooling and assayed the content of an apatite type compound.

(2-3)

Molar ratio of the metallic element with respect to the phosphorus of an apatite type compound
It assays the metallic element and phosphorus of an apatite type compound, it computed molar ratio.

[0120]

(a) 金属元素の定量: 以下、金属元素としてカルシウムの場合につき説明するが、他の金属元素についても同様にして求めることができる。ポリアミド複合体を0.5gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化する。冷却後、塩酸5mlおよび純水5mlを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500mlとした。装置はThermoJarrellAsh製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長317.933nmにて定量した。

[0120]

(a) The assay of a metallic element : demonstrate per case of calcium as a metallic element hereafter.

It can require similarly about another metallic element.

It measures 0.5g for a polyamide composite body to a platinum dish, it carbonizes with 500-degree-C electric furnace.

After cooling, it adds 5 ml of hydrochloric acid, and 5 ml of purified water, and carries out boiling melting on a heater.

It cools again, it added the purified water and could be 500 ml.

It assayed the apparatus in wavelength 317.933 nm by the high frequency inductively-coupled-plasma (ICP)

spectrographic analysis using the product IRIS/IP made from ThermoJarrellAsh.

[0121]

(b) リンの定量: ポリアミド複合体を0.5gを秤量し濃硫酸を20ml加え、ヒーター上で湿式分解した。冷却後、過酸化水素5mlを加え、ヒーター上で加熱し、全量が2～3mlになるまで濃縮した。再び冷却し、純水で500mlとした。装置はThermoJarrellAsh製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長213.618(nm)にて定量した。

[0121]

(b) The assay of a phosphorus : it measured 0.5g for the polyamide composite body, added 20 ml of strong sulfuric acid, and carried out the wet degradation on the heater. It adds 5 ml of hydrogen peroxides after cooling, and heats on a heater, it concentrated until it became 2 - 3 ml of whole quantity. It cools again, it could be 500 ml with the purified water. It assayed the apparatus on wavelength 213.618 (nm) by the high frequency inductively-coupled-plasma (ICP) spectrographic analysis using the product IRIS/IP made from ThermoJarrellAsh.

[0122]

(2-4) 有機物量(重量部/アパタイト型化合物100重量部)
(a) アパタイト型化合物の分離操作: ポリアミド複合体を秤量し、90重量%フェノール200mlと混合し、40℃で2時間攪拌し、遠心分離器〔国産遠心器(株)製H103RLH〕を用いて20000rpmで1時間、分離操作を行い、上澄み溶媒を除去した。さらに200mlのフェノールを加え、以後同様な溶解操作と遠心分離器を用いた分離操作を4回繰り返した。引き続き、99.5重量%エタノール200mlを加えて、23℃で2時間攪拌し、遠心分離器を用いて20000r

[0122]

(2-4)
The amount of organic substances (weight-part / apatite type compound 100 weight-part)
(a) Separation operation of apatite type compound : measure polyamide composite body, it mixes with phenol 200 ml 90weight%, it stirs at 40 degrees C for 2 hours, it performed the separation operation by 20000 rpm for 1 hour using the centrifuge [H103RLH made by Domestic Centrifugation Device KK], and removed the supernatant-fluid solvent. Furthermore, it added the 200 ml phenol and performed repeatedly the similar melting operation as henceforth, and the separation operation using centrifuge 4 times. Then, it adds ethanol 200 ml 99.5weight%, and

pmで1時間、分離操作を行い、上澄み溶媒を除去する。この操作をさらに4回繰り返した後、減圧乾燥器中で80℃で12時間乾燥し、目的のアパタイト型化合物を得た。

stirs at 23 degrees C for 2 hours, it performs a separation operation by 20000 rpm for 1 hour using a centrifuge, and removes the supernatant-fluid solvent.

Further, after repeating this operation 4 times, it dries it at 80 degrees C in a drying-under-reduced-pressure device for 12 hours, it obtained the target apatite type compound.

[0123]

(b) 分離したアパタイト型化合物の熱減量率(X(重量部／アパタイト型化合物))測定：(2-4)の

(a)で得られたアパタイト型化合物10mgを秤量し、熱重量分析(TGA)装置により熱減量率Xを求めた。装置は島津製作所製TGA A-50、温度条件としては、30℃から550℃まで99.9℃/minで昇温後、550℃で1時間保持した。30℃における初期重量(W₀)と、550℃で1時間保持した後の最終重量(W₁)を用いて、下式により、有機物量を算出した。

熱減量率X(重量部／アパタイト型化合物100重量部) = $(W_0 - W_1) \times 100 / W_1$

[0123]

(b) Heat amount-decrease rate (X (weight-part / apatite type compound)) measurement of separated apatite type compound : measure apatite type compound 10 mg obtained in (a) of (2-4), it required for the heat amount-decrease rate X with a thermomechanical-analyses (TGA) apparatus.

As Shimadzu TGA-50 and temperature conditions, it maintained the apparatus at 550 degrees C after temperature rise by 99.9 degrees C/min from 30 degrees C to 550 degrees C for 1 hour.

It computed the amount of organic substances by the following Formula using the initial mass (W₀) in 30 degrees C, and the final mass (W₁) after maintaining at 550 degrees C for 1 hour.

Heat amount-decrease rate X(weight-part / apatite type compound 100 weight-part) = $(W_0 - W_1) * 100 / W_1$

[0124]

(c) 有機物の定量：(2-4)の(a)で得たアパタイト型化合物を3mg秤量し、以下の条件で熱分解クロマトグラフィー(GC)および熱分解

[0124]

(c) Assay of organic substance : measure 3 mg of apatite type compounds obtained in (a) of (2-4), it obtained the pyrolysis chromatography (GC) and the pyro gram of thermal

GC/MSのパイログラムを得た。 decomposition GC/MS on condition of the following.

[0125]

・熱分解

装置: フロンティア社ダブルショット
パイロライザーPY-2010D

熱分解温度: 550°C

・ガスクロマトグラフィー (GC)

[0125]

- Thermal decomposition

Apparatus: Frontier company double shot pyro
riser PY-2010D

Thermal decomposition temperature: 550
degrees C

- Gas chromatography (GC)

装置: HEWLETTPACKARD
社製HP-5890

カラム: J&W社製DURABOND
DB-1

(0.25mm I. D. × 30m、膜厚
0.25 μm)

カラム温度: 50°C → 320°C (昇温
速度 20°C/min)

Apparatus: HP-5890 by HEWLETTPACKARD

Column: DURABOND DB-1 by J&W

(0.25 mm I.D. × 30m, 0.25 micrometer of film
thickness)

Column temperature: 50 degrees C → 320
degrees C (the temperature increase rate of 20
degrees C / min)

注入口温度: 320°C

検出器温度: 320°C

Injection-hole temperature: 320 degrees C

Detector temperature: 320 degrees C

[0126]

・マススペクトル (MS)

装置: JEOL社製AutoMSSyste
mII

イオン化: EI (70V)

測定質量範囲: $m/z = 10 \sim 400$ **[0126]**

- Mass spectrum (MS)

Apparatus: AutoMSSystemII by JEOL

Ionisation: EI (70V)

Measurement mass range: $m/z = 10-400$

温度: 200°C

得られた熱分解GCのパイログラ
ムを、保持時間2min未満と2min
以上に分け、それぞれのピーク
面積Sa (2min未満)とSb (2min
以上)を算出し、(2-4)の(b)で

Temperature: 200 degrees C

It divides the pyro gram of the obtained thermal
decomposition GC into less than 2 min of
holding time, and 2 min or more, and each
computes the peak areas Sa (less than 2 min)
and Sb (2 or more min) of the, it computed the

求めた熱減量率Xを用いて、下式にて有機物の量を算出した。

有機物の量(重量部/アパタイト型化合物100重量部) = $X \cdot Sb / (Sa + Sb)$

また、マススペクトル(MS)から熱分解成分の同定を行った。

quantity of an organic substance in the following Formula using the heat amount-decrease rate X for which it required in (b) of (2-4).

Quantity (weight-part / apatite type compound 100 weight-part) = $X \cdot Sb / (Sa + Sb)$ of an organic substance

Moreover, it performed identification of the thermal decomposition component from the mass spectrum (MS).

[0127]

(2-5) 赤外吸収スペクトル

(2-4)の(a)で得たアパタイト型化合物の赤外吸収スペクトルを測定した。装置はPerkinElmer社製1640、分解能は 4cm^{-1} で測定した。

(2-6) X線回折によるアパタイト型化合物の生成の確認

(2-4)の(a)で得たアパタイト型化合物のX線回折を測定した。測定条件は以下のとおりである。

[0127]

(2-5)

Infrared absorption spectrum

It measured the infrared absorption spectrum of the apatite type compound obtained in (a) of (2-4).

It measured the apparatus by 1640 by PerkinElmer, and measured the resolving power by 4cm^{-1} .

(2-6)

The check of formation of the apatite type compound by X-ray diffraction

It measured the X-ray diffraction of the apatite type compound obtained in (a) of (2-4).

Measurement conditions are as follows.

[0128]

X線: 銅K α

波数: 0.1542nm

管電圧: 40KV

管電流: 200mA

走査速度: 4deg./min

発散スリット: 1deg.

散乱スリット: 1deg.

受光スリット: 0.15mm

[0128]

X-ray: Copper K(alpha)

Wave number: 0.1542 nm

Lamp voltage: 40kV

Tube current: 200mA

Scanning rate: 4deg./min

Divergent slit: 1deg.

Scattering slit: 1deg.

Reception slit: 0.15 mm

【0129】

3. 成形品の作成および物性

成形品は、射出成形機を用いて作成した。

装置は日精樹脂(株)製PS40E、シリンダー温度280℃、金型温度80℃に設定し、射出17秒、冷却20秒の射出成形条件で、成形品を得た。

(3-1) 曲げ弾性率および曲げ強度(Mpa)

ASTM D790に準じて行った。

(3-2) 引張強度(Mpa)および引張伸度(%)

ASTM D638に準じて行った。

(3-3) ノッチ付きIzod衝撃強度(J/m)

ASTM D256に準じて行った。

測定温度は、23℃で行った。

【0130】

(3-4) 荷重たわみ温度(℃)

ASTM D648に準じて行った。

荷重は1.82Mpaで行った。

(3-5) 吸水率(重量%)

ASTM D570に準じて行った。

条件は、23℃の水中に24時間保持した後の重量変化で求めた。

【0129】

3. Creation and physical property of formed product

It made the formed product using the injection molding machine.

It sets an apparatus as PS40E made of Nissei Resin, the cylinder temperature of 280 degrees C, and the die temperature of 80 degrees C, it obtained the formed product on the injection-moulding conditions for cooling 20 seconds for ejection 17 seconds.

(3-1)

A bending elastic modulus and bending strength (Mpa)

It carried out according to ASTM D790.

(3-2)

A tensile strength (Mpa) and tensile-elongation (%)

It carried out according to ASTM D638.

(3-3)

An Izod impact resistance (J/m) with a notch

It carried out according to ASTM D256.

It performed the Measurement temperature at 23 degrees C.

【0130】

(3-4)

Load arcuation temperature (degree C)

It carried out according to ASTM D648.

It performed the load by 1.82 Mpa.

(3-5)

Water absorption ratio (weight%)

It carried out according to ASTM D570.

It searched for conditions by the weight change

after maintaining to underwater at 23-degree C for 24 hours.

[0131]

(3-6)成形収縮率(%)

厚み3mm、一辺130mmの金型を用いて射出成形し、得られた平板の寸法を測定し、成形収縮率を求めた

(3-7)そり量(mm)

厚み3mm、一辺130mmの金型を用いて射出成形した平板を水平面に置き、水平面との最大隙間間隔を測定した。

[0131]

(3-6)

Molding-shrinkage (%)

It injection molds using the thickness of 3 mm, and the metallic mould of 130 mm of one side, it measures the obtained planar dimension, it required for the molding shrinkage.

(3-7)

The amount of curvatures (mm)

It put the flat plate injection molded using the thickness of 3 mm, and the metallic mould of 130 mm of one side on the horizontal surface, and measured the maximum gap intervals with a horizontal surface.

[0132]**【製造例1】**

ポリアミド複合体(A)の製造:50重量%のポリアミド形成成分(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)の水溶液を30Kg作製した。アパタイト型化合物形成成分として、平均粒子径1 μ mリン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の25重量%懸濁液を6Kg(リン酸一水素カルシウム二水和物:純水=1.5Kg:4.5Kg)、および平均粒子径1.5 μ m重質炭酸カルシウム(CaCO_3)の25重量%懸濁液を2.32Kg(炭酸カルシウム:純水=0.58Kg:1.74Kg)用いた。カルシウ

[0132]**[MANUFACTURE 1]**

Manufacture of polyamide composite-body (A): It produced 30kg of aqueous solutions of 50weight% of the polyamide formation component (equimolar salt of hexamethylenediamine and adipic acid). As apatite type compound formation component, it used 6kg (phosphoric-acid 1 hydrogen calcium dihydrate: purified-water =1.5kg:4.5kg) and 2.32kg (calcium carbonate: purified-water =0.58kg:1.74kg) of 25-weight% suspensions of the 1.5-micrometer heavy calcium carbonate (CaCO_3) of average particle diameter for the 25-weight% suspension of the 1-micrometer phosphoric-acid 1 hydrogen calcium dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) of average

ムとリンとのモル比は、1.67と算出された。該ポリアミド形成成分の水溶液とアパタイト型化合物形成成分の懸濁液とを、攪拌装置を有し、かつ下部に抽出しノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、50℃の温度下、よく攪拌した。十分窒素で置換した後、攪拌しながら温度を50℃から約270℃まで昇温した。

[0133]

この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.77Mpaになるが、圧力が1.77Mpa以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を約1時間続けた。その後、約1時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、更に約270℃、大気圧で約1時間保持した後、攪拌を停止し、下部ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ポリアミド複合体(A)のペレットを得た。得られたポリアミド複合体(A)を評価した結果、重量平均分子量(M_w)は40000、アパタイト型化合物含有量は、ポリアミド100重量部に対して、11.4重量部であった。

particle diameter.

The molar ratio of calcium and a phosphorus was computed with 1.67.

It has a stirring apparatus for the aqueous solution of this polyamide formation component, and the suspension of the apatite type compound formation component, and it prepared in, 70-liter autoclave which has an extract nozzle in the lower part, and stirred well under the temperature of 50 degrees C.

After nitrogen substituted enough, it temperature_raised temperature from 50 degrees C to about 270 degrees C, agitating.

[0133]

In this case, it makes the pressure in an autoclave into a gauge pressure, and it is set to about 1.77 Mpa.

However, it continued heat for about 1 hour, removing water out of the system so that the pressure may not be set to 1.77 Mpa or more.

After that, it reduced the pressure to atmospheric pressure by spending about 1 hour, it stops churning, after maintaining with about 270 degrees C and atmospheric pressure furthermore for about 1 hour, it discharges a polymer like strand from a lower nozzle, it performed watercooling and cutting and obtained the pellet of polyamide composite-body (A).

It evaluated obtained polyamide composite-body (A).

As a result, 40000 and the apatite type compound content of the weight average molecular weight (M_w) were 11.4 weight-parts to 100 weight-parts of polyamide.

【0134】

リンに対するカルシウムのモル比は1.67と算出された。10万倍の透過型電顕観察結果から、アパタイト型化合物の平均粒子径は85 nmであった。90%フェノール水溶液により、溶出・分離操作を行い、得られたアパタイト型化合物を評価した結果、広角X線回折により、結晶性アパタイト型化合物の生成を確認できた。また該溶出・分離操作により得られたアパタイト型化合物の有機物の量は5.5(重量部/アパタイト100重量部)と算出された。また、熱分解GC/マスペクトルの解析結果から、アパタイト型化合物に残存する有機物の熱分解成分の1つとして、シクロペンタノンが確認された。さらに、赤外吸収スペクトルの観察から、約 1548cm^{-1} に有機物の存在を示すピークが確認された。

【0135】

【製造例2】

ポリアミド複合体(B)の製造:50重量%のポリアミド形成成分(ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸

【0134】

The molar ratio of calcium with respect to a phosphorus was computed with 1.67.

The average particle diameter of a 100,000 times as many permeation electron-microscope audit observation as this to an apatite type compound was 85 nm.

90%, the phenol aqueous solution performed elution / separation operation, and it evaluated the obtained apatite type compound.

As a result, it has checked formation of a crystalline apatite type compound according to wide-angle X-ray diffraction.

Moreover, the quantity of the organic substance of the apatite type compound obtained by this elution / separation operation was computed with 5.5 (weight-part / 100 weight-parts of apatites).

Moreover, the cyclopentanone was checked from the analysis result of thermal decomposition GC / mass spectrum as one of the thermal decomposition component of the organic substance which remains to an apatite type compound.

Furthermore, the peak which shows a presence of an organic substance to approximately 1548cm^{-1} was checked from the observation of an infrared absorption spectrum.

【0135】

【MANUFACTURE 2】

Manufacture of polyamide composite-body (B): It produced 20kg of aqueous solutions of 50weight% of the polyamide formation

等モル塩)の水溶液20Kgを作製した。アパタイト型化合物形成成分として、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の25重量%懸濁液を12Kg(リン酸一水素カルシウム二水和物:純水=3Kg:9Kg)、および平均粒子径100nm軽質炭酸カルシウム(CaCO_3)の25重量%懸濁液を4.64Kg(炭酸カルシウム:純水=1.16Kg:3.48Kg)用いた。

component (hexamethylenediamine adipic acid equimolar salt).

As apatite type compound formation component, it used 12kg (phosphoric-acid 1 hydrogen calcium dihydrate: purified-water =3kg:9kg) and 4.64kg (calcium carbonate: purified-water =1.16kg:3.48kg) of 25-weight% suspensions of 100 nm precipitated calcium carbonate (CaCO_3) of average particle diameter for the 25-weight% suspension of the 1-micrometer phosphoric-acid 1 hydrogen calcium dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) of average particle diameter.

[0136]

該ポリアミド形成成分の水溶液とアパタイト型化合物形成成分の懸濁液とを、攪拌装置を有し、かつ下部に抜きノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、 50°C の温度下、よく攪拌した。十分窒素で置換した後、温度を 50°C から約 270°C まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.77Mpaになるが、圧力が1.77Mpa以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を約2時間続けた。その後、約1時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、更に約 270°C 、大気圧で約1時間保持した後、攪拌を停止し、下部ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ポリアミド複合体(B)を得た。

[0136]

It has a stirring apparatus for the aqueous solution of this polyamide formation component, and the suspension of the apatite type compound formation component, and it prepared in 70-liter autoclave which has an extract nozzle in the lower part, and stirred well under the temperature of 50 degrees C.

After nitrogen substituted enough, it temperature_raised temperature from 50 degrees C to about 270 degrees C.

In this case, it makes the pressure in an autoclave into a gauge pressure, and it is set to about 1.77 Mpa.

However, it continued heat for about 2 hours, removing water out of the system so that the pressure may not be set to 1.77 Mpa or more.

After that, it reduced the pressure to atmospheric pressure by spending about 1 hour, it stops churning, after maintaining with about 270 degrees C and atmospheric pressure furthermore for about 1 hour, it discharges a

polymer like strand from a lower nozzle, it performed watercooling and cutting and obtained polyamide composite-body (B).

【0137】

【0137】

【製造例4】

ポリアミド複合体(C)の製造: 50重量%のポリアミド形成成分(ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸等モル塩1.2Kgとヘキサメチレンジアミン・イソフタル酸等モル塩0.3Kgとの混合物)の水溶液を30Kg作製した。該ポリアミド形成成分を用いる以外は、実施例1と同様にして行い、ポリアミド複合体(D)のペレットを得た。

【MANUFACTURE 4】

Manufacture of polyamide composite-body (C): It produced 30kg of aqueous solutions of 50weight% of the polyamide formation component (1.2kg of hexamethylenediamine adipic acid equimolar salt, and 0.3kg of hexamethylenediamine isophthalic-acid equimolar salt blend).

Except using this polyamide formation component, it carried out like Example 1 and obtained the pellet of polyamide composite-body (D).

【0138】

【0138】

【製造例4】

ポリアミド66の製造: 実施例1において、アパタイト形成成分を配合せず、ポリアミド形成成分のみを用いて重合を行い、ポリアミド66のペレットを得た。

【MANUFACTURE 4】

Manufacture of polyamide 66: In Example 1, it did not mix the apatite formation component, but performed polymerization only using the polyamide formation component, and obtained the pellet of polyamide 66.

【0139】

【0139】

【製造例5】

ポリアミド複合体(D)の製造: 層状珪酸塩の一単位の厚みが平均的に95nmで、一辺の長さが約0.1 μ mのモンモリロナイト100gを10リットルの水に分散し、これに51.

【MANUFACTURE 5】

Manufacture of polyamide composite-body (D): By 95 nm, the thickness of 1 unit of a layered silicate disperses montmorillonite 100g whose length of one side is about 0.1 micrometer in 10-liter water on the average, it filtered, after

2gの12-アミノドデカン酸と24mlの濃塩酸を加え、五分間攪拌した後、ろ過した。更にこれを十分洗浄した後、真空乾燥し、12-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンとモンモリロナイトとの複合体を調整した。この操作を繰り返し、約2Kgの12-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンとモンモリロナイトとの複合体を得た。50重量%のポリアミド形成成分(ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸等モル塩)の水溶液30Kgに、12-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体1.5Kgとを、攪拌装置を有し、かつ下部に抜きノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、50℃の温度下、よく攪拌した。その後の操作は実施例1と同様に行い、ポリアミド複合体(D)のペレットを得た。

【0140】

以下に、本発明の実施例および比較例に使用したポリエステル系樹脂、耐衝撃改良材を記す。

1. ポリエステル系樹脂

ポリエステル(A): ポリエチレンテレフタレート(ユニチカ(株)製 MA2103、以下PETと略す場合がある。)

ポリエステル(B): ポリブチレンテレフタレート(東レ(株)製 1401

adding the 51.2g 12-amino dodecanoic acid and the 24 ml concentrated hydrochloric acid to this and agitating between half a sums.

Furthermore, it vacuum-dries, after washing this enough, it adjusted the composite body of the ammonium ion of a 12-amino dodecanoic acid, and a montmorillonite.

It repeats this operation, it obtained the composite body of the ammonium ion of about 2kg 12-amino dodecanoic acid, and a montmorillonite.

In 30kg of aqueous solutions of 50weight% of the polyamide formation component (hexamethylenediamine adipic acid equimolar salt), it has a stirring apparatus for the ammonium ion of a 12-amino dodecanoic acid, and 1.5kg of composite bodies of a montmorillonite, and it prepared in, 70-liter autoclave which has an extract nozzle in the lower part, and stirred well under the temperature of 50 degrees C.

It performed the subsequent operation like Example 1, and obtained the pellet of polyamide composite-body (D).

【0140】

Below, it describes the polyester type resin and shock-proof improvement material which were used for the Example of this invention, and Comparative Example.

1. Polyester type resin

Polyester (A): Polyethylene terephthalate (product made from Unitika it may abbreviate to MA2103 and following PET)

Polyester (B): Polybutylene terephthalate (it may omit Toray 1401-X06 and Following

—X06、以下PBTと略す場合がある。) PBT)

ポリエステル(C): ポリアリレート (ユニチカ(株)製Uポリマーグレード、U-100、以下PARと略す場合がある。)

2. 耐衝撃改良材

耐衝撃改良材(A): 変性エチレン・プロピレンランダム共重合体 (エクソン化学(株)製EXXELOR UA1803、以下変性EPRと略す場合がある。)

耐衝撃改良材(B): エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体 (住友化学(株)製ボンドファーストE)

Polyester (C): Polyallylate (U polymer grade U-100 made by Unitika, hereafter it may be abbreviated PAR) 2. Shock-proof improvement material: Shock-proof improvement material (A): Modification ethylene propylene random copolymer (EXXELOR UA1803 made by Exxon Chemical, hereafter it may be abbreviated to modification EPR), Shock-proof improvement-material (B): Ethylene-glycidylmethacrylate-vinyl-acetate-polymer (BONDFAST E made by Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

[0141]

【実施例1】

ポリアミド複合体(A)中のポリアミド100重量部(ポリアミド複合体からアパタイト型化合物の含有量を差し引いた重量を100重量部とした。)に対して、PETが40重量部になるように混合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35)を用いて、280℃の条件下で熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表1に示す。

[0141]

[EXAMPLE 1]

To 100 weight-parts (it made into 100 weight-parts the weight which deducted the content of an apatite type compound from the polyamide composite body) of polyamide in polyamide composite-body (A), it mixes so that PET may become 40 weight-parts, it melt-kneads on 280-degree C conditions using a twin-screw extruder (TEM35 by Toshiba Machine Co., Ltd.), it obtained the resin composite.

An evaluation result is shown in Table 1.

[0142]

【実施例2】

[0142]

[EXAMPLE 2]

ポリアミド複合体(A)中のポリアミド100重量部(ポリアミド複合体からアパタイト型化合物の含有量を差し引いた重量を100重量部とした。)に対して、PETが100重量部になるように混合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35)を用いて、280℃の条件下で熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表1に示す。

To 100 weight-parts (it made into 100 weight-parts the weight which deducted the content of an apatite type compound from the polyamide composite body) of polyamide in polyamide composite-body (A), it mixes so that PET may become 100 weight-parts, it melt-kneads on 280-degree C conditions using a twin-screw extruder (TEM35 by Toshiba Machine Co., Ltd.), it obtained the resin composite.

An evaluation result is shown in Table 1.

[0143]**【比較例1】**

ポリアミド複合体(A)の代わりに、製造例4のポリアミドを用いる以外は、実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

[0143]**[COMPARATIVE EXAMPLE 1]**

Instead of polyamide composite-body (A), it implemented like Example 1 except using polyamide of a manufacture example 4.

An evaluation result is shown in Table 1.

[0144]**【比較例2】**

ポリアミド複合体(A)の代わりに、ポリアミド複合体(D)を用いる以外は、実施例2と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

[0144]**[COMPARATIVE EXAMPLE 2]**

Instead of polyamide composite-body (A), it implemented like Example 2 except using polyamide composite-body (D).

An evaluation result is shown in Table 1.

[0145]**【実施例3】**

ポリアミド複合体(A)中のポリアミド100重量部(ポリアミド複合体からアパタイト型化合物の含有量を差し引いた重量を100重量部とした。)に対して、PBTが100重量

[0145]**[EXAMPLE 3]**

To 100 weight-parts (it made into 100 weight-parts the weight which deducted the content of an apatite type compound from the polyamide composite body) of polyamide in polyamide composite-body (A), it mixes so that

部になるように混合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35)を用いて、280℃の条件下で熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表2に示す。

PBT may become 100 weight-parts, it melt-kneads on 280-degree C conditions using a twin-screw extruder (TEM35 by Toshiba Machine Co., Ltd.), it obtained the resin composite.

An evaluation result is shown in Table 2.

[0146]

[0146]

【実施例4】

[EXAMPLE 4]

ポリアミド複合体(A)中のポリアミド100重量部(ポリアミド複合体からアパタイト型化合物の含有量を差し引いた重量を100重量部とした。)に対して、PARが100重量部になるように混合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35)を用いて、280℃の条件下で熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表2に示す。

To 100 weight-parts (it made into 100 weight-parts the weight which deducted the content of an apatite type compound from the polyamide composite body) of polyamide in polyamide composite-body (A), it mixes so that PAR may become 100 weight-parts, it melt-kneads on 280-degree C conditions using a twin-screw extruder (TEM35 by Toshiba Machine Co., Ltd.), it obtained the resin composite.

An evaluation result is shown in Table 2.

[0147]

[0147]

【比較例3】

[COMPARATIVE EXAMPLE 3]

ポリアミド複合体(A)の代わりに、製造例4のポリアミドを用いる以外は、実施例3と同様にして実施した。評価結果を表2に示す。

Instead of polyamide composite-body (A), it implemented like Example 3 except using polyamide of a manufacture example 4.

An evaluation result is shown in Table 2.

[0148]

[0148]

【比較例4】

[COMPARATIVE EXAMPLE 4]

ポリアミド複合体(A)の代わりに、ポリアミド複合体(D)を用いる以外は、実施例4と同様にして実施

Instead of polyamide composite-body (A), it implemented like Example 4 except using polyamide composite-body (D).

した。評価結果を表2に示す。

An evaluation result is shown in Table 2.

[0149]

[0149]

【実施例5】

ポリアミド複合体(A)中のポリアミド100重量部(ポリアミド複合体からアパタイト型化合物の含有量を差し引いた重量を100重量部とした。)に対して、PETが100重量部、および耐衝撃改良材(a)(変性EPR)と耐衝撃改良材(b)がそれぞれ5重量部、になるように混合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35)を用いて、280℃の条件下で熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表3に示す。

[EXAMPLE 5]

100 weight-parts, and shock-proof improvement-material (a) (modification EPR) and shock-proof improvement-material (b) of PET are each 5 weight-parts to 100 weight-parts (it made into 100 weight-parts the weight which deducted the content of an apatite type compound from the polyamide composite body) of polyamide in polyamide composite-body (A), it mixes so that it may become this, it melt-kneads on 280-degree C conditions using a twin-screw extruder (TEM35 by Toshiba Machine Co., Ltd.), it obtained the resin composite.

An evaluation result is shown in Table 3.

[0150]

[0150]

【実施例6】

ポリアミド複合体(A)の代わりに、ポリアミド複合体(B)を用いる以外は、実施例5と同様にして実施した。評価結果を表3に示す。

[EXAMPLE 6]

Instead of polyamide composite-body (A), it implemented like Example 5 except using polyamide composite-body (B).

An evaluation result is shown in Table 3.

[0151]

[0151]

【実施例7】

ポリアミド複合体(A)の代わりに、ポリアミド複合体(C)を用いる以外は、実施例5と同様にして実施した。評価結果を表3に示す。

[EXAMPLE 7]

Instead of polyamide composite-body (A), it implemented like Example 5 except using polyamide composite-body (C).

An evaluation result is shown in Table 3.

[0152]**【実施例8】**

ポリアミド複合体(A)中のポリアミド100重量部(ポリアミド複合体からアパタイト型化合物の含有量を差し引いた重量を100重量部とした。)に対して、PARが100重量部、および耐衝撃改良材(a)(変性EPR)と耐衝撃改良材(b)がそれぞれ5重量部、になるように混合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35)を用いて、280℃の条件下で熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表3に示す。

[0152]**[EXAMPLE 8]**

100 weight-parts, and shock-proof improvement-material (a) (modification EPR) and shock-proof improvement-material (b) of PAR are each 5 weight-parts to 100 weight-parts (it made into 100 weight-parts the weight which deducted the content of an apatite type compound from the polyamide composite body) of polyamide in polyamide composite-body (A), it mixes so that it may become this, it melt-kneads on 280-degree C conditions using a twin-screw extruder (TEM35 by Toshiba Machine Co., Ltd.), it obtained the resin composite.

An evaluation result is shown in Table 3.

[0153]**【比較例5】**

ポリアミド複合体(A)の代わりに、製造例4のポリアミドを用いる以外は、実施例5と同様にして実施した。評価結果を表4に示す。

[0153]**[COMPARATIVE EXAMPLE 5]**

Instead of polyamide composite-body (A), it implemented like Example 5 except using polyamide of a manufacture example 4.

An evaluation result is shown in Table 4.

[0154]**【比較例6】**

ポリアミド複合体(A)の代わりに、ポリアミド複合体(D)を用いる以外は、実施例8と同様にして実施した。評価結果を表4に示す。

[0154]**[COMPARATIVE EXAMPLE 6]**

Instead of polyamide composite-body (A), it implemented like Example 8 except using polyamide composite-body (D).

An evaluation result is shown in Table 4.

[0155]**[0155]**

【表1】

[TABLE 1]

	単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
1.形成成分の特性					
1)ポリアミド形成成分の含有量	重量部	100	100	100	100
2)アバタイト形成成分の含有量	重量部	13.9	13.9	-	-
3)アバタイト形成成分の リンに対する金属元素のモル比		1.67	1.67	-	-
4)無機充填剤(モンモリロナイト複合体 ^{*)})	重量部	-	-	-	10.0
2.ポリアミド複合体の特性					
1)ポリアミド種		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
2)ポリアミドの含有量	重量部	100	100	100	100
3)重量平均分子量 (Mw)		40000	40000	40000	40000
4)アバタイト型化合物の含有量	重量部	11.4	11.4	-	-
5)リンに対する金属元素のモル比		1.66	1.66	-	-
6)アバタイト型化合物の粒子径	nm	85	85	-	-
7)アバタイト型化合物が含有する有機物量 (アバタイト型化合物100重量部に対して)	重量部	5.5	5.5	-	-
8)無機充填剤(モンモリロナイト複合体 ^{*)})量	重量部	-	-	-	11.5
3.ポリエステル系樹脂					
1)種類		PET	PET	PET	PET
2)添加量	重量部	40	100	40	100
4.ポリアミド樹脂組成物の物性					
1)曲げ弾性率	Gpa	2.95	2.85	2.50	2.65
2)曲げ強度	Mpa	110	105	95	100
3)引張強度	Mpa	75	70	65	55
4)引張伸度	%	7.5	7.5	12.5	4.5
5)ノッチ付き Izod 衝撃強度(23℃)	J/N	2.0	2.0	2.5	1.5
6)荷重大変形温度 (荷重18.6Kg/cm ²)	℃	125	120	80	90
7)吸水率(23℃×24h)	重量%	0.65	0.50	0.80	0.57
8)成形収縮率	%	1.05	1.00	1.35	1.03
9)厚み	mm	0.90	0.93	1.40	1.00

*1: 1,2-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンとモンモリロナイトとの複合

	unit	example 1	example 2	comparative example 1	comparative example 2
1. characteristics of formation component					
1) content of polyamide formation component	weight part	100	100	100	100
2) content of apatite formation component	weight part	13.9	13.9	-	-
3) metallic-element molar ratio of apatite formation component to phosphorus		1.67	1.67	-	-
4) inorganic filler (montmorillonite composite body)	weight part	-	-	-	10.0
2. characteristics of polyamide composite body					
1) polyamide type		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
2) content of polyamide	weight part	100	100	100	100
3) weight average molecular weight (Mw)		40000	40000	40000	40000
4) content of apatite type compound	weight part	11.4	11.4	-	-
5) metallic-element molar ratio to phosphorus		1.66	1.66	-	-
6) particle diameter of apatite type compound	mm	85	85	-	-
7) amount of organic substances contained in apatite type compound (to apatite type compound weight part 100)	weight part	5.5	5.5	-	-
8) amount of inorganic filler (montmorillonite composite body)	weight part	-	-	-	11.5
3. polyester type resin					
1) kind		PET	PET	PET	PET
2) additional amount	weight part	40	100	40	100
4. physical property of polyamide resin composite					
1) bending elastic modulus	Gpa	2.95	2.85	2.50	2.65
2) bending strength	Mpa	110	105	95	100
3) tensile strength	Mpa	75	70	65	55
4) tensile-elongation	%	7.5	7.5	12.5	4.5
5) Izod impact resistance with notch (23 degree C)	J/N	2.0	2.0	2.5	1.5
6) load arcuation temperature (load 18.6Kg/cm ²)	degree C	125	120	80	90
7) water absorption ratio (23 degree C x 24 hr)	weight %	0.65	0.50	0.80	0.57
8) molding-shrinkage	%	1.05	1.00	1.35	1.03
9) amount of curvatures	mm	0.90	0.93	1.40	1.00

*1: composit of ammonium ion and montmorillonite in 12-amino dodecanoic acid

[0156]

[0156]

[表2]

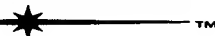
[TABLE 2]

	単位	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
1.形成成分の特性					
1)ポリアミド形成成分の含有量	重量部	100	100	100	100
2)アバタイト形成成分の含有量	重量部	13.9	13.9	-	-
3)アバタイト形成成分のリンに対する金属元素のモル比		1.67	1.67	-	-
4)無機充填剤(モンモリロナイト複合体*)	重量部	-	-	-	10.0
2.ポリアミド複合体の特性					
1)ポリアミド種		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
2)ポリアミドの含有量	重量部	100	100	100	100
3)重量平均分子量 (Mw)		40000	40000	40000	40000
4)アバタイト型化合物の含有量	重量部	11.4	11.4	-	-
5)リンに対する金属元素のモル比		1.66	1.66	-	-
6)アバタイト型化合物の粒子径	nm	85	85	-	-
7)アバタイト型化合物が含有する有機物量 (アバタイト型化合物100重量部に対して)	重量部	5.5	5.5	-	-
8)無機充填剤(モンモリロナイト複合体*)量	重量部	-	-	-	11.5
3.ポリエステル系樹脂					
1)種類		PBT	PAR	PBT	PAR
2)添加量	重量部	100	100	100	100
4.ポリアミド樹脂組成物の物性					
1)曲げ弾性率	Gpa	3.10	3.00	2.70	2.75
2)曲げ強度	Mpa	115	115	100	100
3)引張強度	Mpa	77	90	65	65
4)引張伸び度	%	9.0	7.0	12.5	5.0
5)ノッチ付きIzod衝撃強度(23℃)	J/N	4.0	5.0	5.0	3.0
6)荷重たわみ温度 (荷重18.6Kgbm ²)	℃	110	160	75	125
7)吸水率(23℃×24hr)	重量%	0.55	0.50	0.70	0.57
8)成形収縮率	%	1.05	1.00	1.35	1.03
9)そり量	mm	0.90	0.90	1.40	1.00

*1: 1,2-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンとモンモリロナイトとの複合

	unit	example 3	example 4	comparative example 3	comparative example 4
1. characteristics of formation component					
1) content of polyamide formation component	weight part	100	100	100	100
2) content of apatite formation component	weight part	13.9	13.9	-	-
3) metallic-element molar ratio of apatite formation component to phosphorus		1.67	1.67	-	-
4) inorganic filler (montmorillonite composite body)	weight part	-	-	-	10.0
2. characteristics of polyamide composite body					
1) polyamide type		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
2) content of polyamide	weight part	100	100	100	100
3) weight average molecular weight (Mw)		40000	40000	40000	40000
4) content of apatite type compound	weight part	11.4	11.4	-	-
5) metallic-element molar ratio to phosphorus		1.66	1.66	-	-
6) particle diameter of apatite type compound	mm	85	85	-	-
7) amount of organic substances contained in apatite type compound (to apatite type compound weight part 100)	weight part	5.5	5.5	-	-
8) amount of inorganic filler (montmorillonite composite body)	weight part	-	-	-	11.5
3. polyester type resin					
1) kind		PBT	PAR	PBT	PAR
2) additional amount	weight part	100	100	100	100
4. physical property of polyamide resin composite					
1) bending elastic modulus	Gpa	3.10	3.00	2.70	2.75
2) bending strength	Mpa	115	115	100	100
3) tensile strength	Mpa	77	90	65	65
4) tensile-elongation	%	9.0	7.0	12.5	5.0
5) Izod impact resistance with notch (23 degree C)	J/N	4.0	5.0	5.0	3.0
6) load arcuation temperature (load 18.6Kg/cm ²)	degree C	110	160	75	125
7) water absorption ratio (23 degree C x 24 hr)	weight %	0.55	0.50	0.70	0.57
8) molding-shrinkage	%	1.05	1.00	1.35	1.03
9) amount of curvatures	mm	0.90	0.90	1.40	1.00

*1: composit of ammonium ion and montmorillonite in 12-amino dodecanoic acid



【0157】

【0157】

【表3】

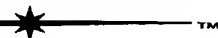
[TABLE 3]

	単位	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
1.形成成分の特性					
1)ポリアミド形成成分の含有量	重量部	100	100	100	100
2)アバタイト形成成分の含有量	重量部	13.9	41.6	13.9	13.9
3)アバタイト形成成分の リンに対する金属元素のモル比		1.67	1.67	1.67	1.67
2.ポリアミド複合体の特性					
1)ポリアミド種		Ny66	Ny66	Ny66/6I	Ny66
2)ポリアミドの含有量	重量部	100	100	100	100
3)重量平均分子量 (Mw)		40000	40000	35000	40000
4)アバタイト型化合物の含有量	重量部	11.4	39.4	11.4	11.4
5)リンに対する金属元素のモル比		1.66	1.66	1.66	1.66
6)アバタイト型化合物の粒子径	nm	85	94	90	85
7)アバタイト型化合物が含有する有機物量 (アバタイト型化合物100重量部に対して)	重量部	5.5	5.5	5.5	5.5
3.ポリエステル系樹脂					
1)種類		PET	PET	PET	PAR
2)添加量	重量部	100	100	100	100
4.耐衝撃改良剤					
1)種類		a)変性EPR b)ボンド・ ファーストE	a)変性EPR b)ボンド・ ファーストE	a)変性EPR b)ボンド・ ファーストE	a)変性EPR b)ボンド・ ファーストE
2)添加量	重量部	a)5 b)5	a)5 b)5	a)5 b)5	a)5 b)5
5.ポリアミド樹脂組成物の物性					
1)曲げ弾性率	Gpa	2.50	3.00	2.40	2.50
2)曲げ強度	Mpa	1000	115	90	95
3)引張強度	Mpa	75	90	70	80
4)引張伸び	%	12.5	10.5	12.5	12.5
5)ノッチ付きIzod衝撃強度(23℃)	J/N	250	200	250	250
6)荷重たわみ温度 (荷重18.6Kg/cm ²)	℃	115	150	105	140
7)吸水率(23℃×24hr)	重量%	0.50	0.30	0.45	0.47
8)成形収縮率	%	1.03	0.95	1.00	1.00
9)そり量	mm	0.90	0.45	0.85	0.90

	unit	example 5	example 6	example 7	example 8
1. characteristics of formation component					
1) content of polyamide formation component	weight part	100	100	100	100
2) content of apatite formation component	weight part	13.9	41.6	13.9	13.9
3) metallic-element molar ratio of apatite formation component to phosphorus		1.67	1.67	1.67	1.67
2. characteristics of polyamide composite body					
1) polyamide type		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
2) content of polyamide	weight part	100	100	100	100
3) weight average molecular weight (Mw)		40000	40000	40000	40000
4) content of apatite type compound	weight part	11.4	39.4	11.4	11.4
5) metallic-element molar ratio to phosphorus		1.66	1.66	1.66	1.66
6) particle diameter of apatite type compound	mm	85	94	90	85
7) amount of organic substances contained in apatite type compound (to apatite type compound weight part 100)	weight part	5.5	5.5	5.5	5.5
3. polyester type resin					
1) kind		a)modification EPR b)bondfast e	a)modification EPR b)bondfast e	a)modification EPR b)bondfast e	a)modification EPR b)bondfast e
2) additional amount	weight part	a) 5 b) 5	a) 5 b) 5	a) 5 b) 5	a) 5 b) 5
4. physical property of polyamide resin composite					
1) bending elastic modulus	Gpa	2.50	3.00	2.40	2.50
2) bending strength	Mpa	1000	115	90	95
3) tensile strength	Mpa	75	90	70	80
4) tensile-elongation	%	12.5	10.5	12.5	12.5
5) Izod impact resistance with notch (23 degree C)	J/N	250	200	250	250
6) load arcuation temperature (load 18.6Kg/cm2)	degree C	115	150	105	140
7) water absorption ratio (23 degree C x 24 hr)	weight %	0.50	0.30	0.45	0.47
8) molding-shrinkage	%	1.03	0.95	1.00	1.00
9) amount of curvatures	mm	0.90	0.45	0.85	0.90

【0158】

0158】



【表4】

[TABLE 4]

	単位	比較例 5	比較例 6
1.形成成分の特性			
1)ポリアミド形成成分の含有量	重量部	100	100
2)アパタイト形成成分の含有量	重量部	-	-
3)アパタイト形成成分の リンに対する金属元素のモル比		-	-
4)無機充填剤(モンモリロナイト複合体*)	重量部	-	10.0
2.ポリアミド複合体の特性			
1)ポリアミド種		Ny66	Ny66
2)ポリアミドの含有量	重量部	100	100
3)重量平均分子量 (Mw)		40000	40000
4)アパタイト型化合物の含有量	重量部	-	-
5)リンに対する金属元素のモル比		-	-
6)アパタイト型化合物の粒子径	nm	-	-
7)アパタイト型化合物が含有する有機物量 (アパタイト型化合物100重量部に対して)	重量部	-	-
8)無機充填剤(モンモリロナイト複合体*)量	重量部	-	11.5
3.ポリエステル系樹脂			
1)種類		PET	PAR
2)添加量	重量部	100	100
4.衝撃吸収改良剤			
1)種類		a)変性EPR b)ボンド・ファーストE	a)変性EPR b)ボンド・ファーストE
2)添加量	重量部	a)5 b)5	a)5 b)5
5.ポリアミド樹脂組成物の物性			
1)曲げ弾性率	Gpa	2.00	2.10
2)曲げ強度	Mpa	80	85
3)引張強度	Mpa	55	65
4)引張伸び度	%	15.0	5.0
5)ノッチ付き Izod 衝撃強度(23℃)	J/N	300	2.5
6)荷重たわみ温度 (荷重18.6Kg/cm ²)	℃	80	120
7)吸水率(23℃×24hr)	重量%	0.70	0.57
8)成形収縮率	%	1.20	1.10
9)厚み	mm	1.25	1.05

*1: 1,2-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンとモンモリロナイトとの複合

	unit	comparative example 5	comparative example 6
1. characteristics of formation component			
1) content of polyamide formation component	weight part	100	100
2) content of apatite formation component	weight part	-	-
3) metallic-element molar ratio of apatite formation component to phosphorus		-	-
4) inorganic filler (montmorillonite composite body)	weight part	-	10.0
2. characteristics of polyamide composite body			
1) polyamide type		Ny66	Ny66
2) content of polyamide	weight part	100	100
3) weight average molecular weight (Mw)		40000	40000
4) content of apatite type compound	weight part	-	-
5) metallic-element molar ratio to phosphorus		-	-
6) particle diameter of apatite type compound	mm	-	-
7) amount of organic substances contained in apatite type compound (to apatite type compound weight part 100)	weight part	-	-
8) amount of inorganic filler (montmorillonite composite body)	weight part	-	11.5
3. polyester type resin			
1) kind		a)modification EPR b)bondfast e	a)modification EPR b)bondfast e
2) additional amount	weight part	100 a) 5	100 a) 5
4. physical property of polyamide resin composite		b) 5	b) 5
1) bending elastic modulus	Gpa	2.00	2.10
2) bending strength	Mpa	80	85
3) tensile strength	Mpa	55	65
4) tensile-elongation	%	15.0	5.0
5) Izod impact resistance with notch (23 degree C)	J/N	300	2.5
6) load arcuation temperature (load 18.6Kg/cm2)	degree C	80	120
7) water absorption ratio (23 degree C x 24 hr)	weight %	0.70	0.57
8) molding-shrinkage	%	1.20	1.10
9) amount of curvatures	mm	1.25	1.05

*1: composist of ammonium ion and montmorillonite in 12-amino dodecanoic acid

【0159】

【発明の効果】

本発明は、マトリックスであるポリアミド中に均一にかつ微細に分散し、その界面においてポリアミドに極めて良好に固着、接着しているアパタイト型化合物を含有するポリアミド複合体にポリエステル系樹脂を配合して成る熱可塑性樹脂組成物である。したがって、得られる成形体は従来に比較し、剛性、強度、耐衝撃性、耐熱性、吸水時の剛性や寸法安定性などに優れるという特徴を有するため、自動車外装・外板部品、自動車内装部品、自動車アンダーフード部品、二輪車用部品、家具用部品、OA機器分野用品、電子電器用部品、工業用部品など、各種用途に非常に有用であることが期待される。

【0159】

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

It disperses this invention uniformly and minutely in polyamide which is a matrix, it is the thermoplastic-resin composition which forms by blending the polyester type resin in the polyamide composite body containing the apatite type compound which is attached and adhered to polyamide very well in the interface. Therefore, it compares the molded product obtained in the past, since it has the characteristics of excelling in rigidity, the strength, an impact strength, heat resistance, the rigidity at the time of water absorption, a dimensional stability, etc., a very useful thing is anticipated from various applications, such as an automobile exterior and shell-plate components, an automobile interior part, automobile under hood components, components for two-wheeled vehicles, components for furniture, an electronic-office-equipment field article, components for electronic electrical machinery, and an industrial part.

THOMSON SCIENTIFIC TERMS AND CONDITIONS

Thomson Scientific Ltd shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Thomson Scientific translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Thomson Scientific Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:

["www.THOMSONDERWENT.COM"](http://www.THOMSONDERWENT.COM) (English)

["www.thomsonscientific.jp"](http://www.thomsonscientific.jp) (Japanese)